

**Überbrückte 1,3,5,7-Tetrazocine und
2,4,6,8-Tetraazabarabalanane**

Peter Spes

Disbui. München

1988



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554801_0053

Überbrückte 1,3,5,7-Tetrazocine und
2,4,6,8-Tetraazabarbaralane

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Peter Spes
aus Burghausen
Mai 1988

1. Berichterstatter: Professor Dr. Rudolf Gompper
2. Berichterstatter: Professor Dr. Günther Szeimies

Der Fakultät eingereicht am: 11.5.1988

Mündliche Prüfung am: 13.6.1988

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1984 bis Dezember 1987 am Institut für Organische Chemie der Universität München unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. Rudolf Gompper

durchgeführt. Meinem verehrten Lehrer danke ich herzlich für die wertvollen Ratschläge, zahlreichen Anregungen, seine engagierte Anleitung zu wissenschaftlichem Arbeiten und für das mir entgegengebrachte Vertrauen und Wohlwollen.

Mein Dank gilt allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonders danke ich

- Herrn Dr. Hans-Ulrich Wagner für die Durchführung der quantenmechanischen Rechnungen und für hilfreiche Diskussionen;
- Herrn Clemens Schlierf für die zuverlässige, geschickte und kameradschaftliche Mitarbeit am experimentellen Programm;
- Frau Christa Korb für die rasche Erledigung zahlreicher Arbeiten am Rechner und die Hilfe am Computer;
- Frau Barbara Swoboda für das Zeichnen der Formelbilder;
- meinen Kolleginnen und Kollegen für die kameradschaftliche und kooperative Atmosphäre im Arbeitskreis sowie für viele Diskussionen und wertvolle Anregungen;
- allen Praktikanten für ihre eifrige Mitarbeit im Rahmen ihres Fortgeschrittenen-Praktikums;
- Herrn H. Schulz und Frau M. Schwarz für die zuverlässige Ausführung der Mikroanalysen;
- Herrn H. Huber, Herrn R. Seidl, Frau C. Rohrmeier, Frau I. Kronseder, Frau I. Janetschek sowie meinen Kollegen aus der

Anorganischen Chemie, Herrn Dr. D. Schlosser und Herrn H. Schuster für die rasche Aufnahme von Spektren;

- meinem Kollegen Herrn Dr. O. Schieda für sorgfältiges Korrekturlesen und wertvolle Ratschläge.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
A. Einleitung und Aufgabenstellung	1
B. Allgemeiner Teil	13
1. Bekannte Synthesen donor-acceptor-substituierter Semibullvalen und deren Eigenschaften	13
1.1. Syntheseplanung	18
1.2. Synthese des 2,6-Diethoxy-4,8-pentamethylen- 1,3,5,7-tetrazocins (56)	20
1.2.1. Röntgenstrukturanalyse von 56	26
1.2.2. Einfluß verschiedener Substituenten in 2,5- Stellung der Imidazo[5,4-d]imidazole auf die Oxidation	30
1.3. Einfluß von Versuchsbedingungen und Oxidations- mitteln auf die Synthese von Tetraazasemibull- valenen bzw. Tetrazocinen	33
1.3.1. Synthese der Dichlorverbindung 71	33
1.3.1.1. Röntgenstrukturanalyse von 71	35
1.3.2. Reaktionen von 71	37
1.3.3. Variation von Oxidationsmitteln	39
1.3.4. NMR-Versuch	40
1.3.5. Synthese und Umsetzung eines weiteren, mit einer Tetramethylenbrücke versehenen Glycolurils	41
1.4. Versuche zur Synthese von 3a,6a-trimethylen-über- brückten Imidazo[5,4-d]imidazolen und deren Um- setzung zu Tetraazasemibullvalenen bzw. Tetrazocinen	43

1.4.1.	Syntheseversuche eines Glycolurils mit einer Trimethylenbrücke	43
1.4.1.1.	Kondensationsversuche von 4,5-Dihydroxy-3,5-cyclopentadien-1,3-dicarbonitril (77) und dessen Dialkylsalz (78) mit Harnstoff	43
1.4.1.2.	Kondensationsversuch von 3,4-Dioxothiophendicarbonsäuredimethylester (80) und 3,4-Dioxothiophen (81) mit Harnstoff	44
1.4.1.3.	Kondensation von Cyclopentan-1,2-dion mit Harnstoff	45
1.4.2.	Alkylierung von 83 und anschließende Oxidation von 84	47
1.4.3.	Kondensation von Acenaphthenchinon mit Harnstoff	50
1.4.4.	Alkylierung von 89 und anschließende Oxidation von 90	50
1.5.	Versuche zur Darstellung von Imidazo[5,4-d]imidazolen, die mit einer Dimethylenbrücke überbrückt sind	52
1.5.1.	Kondensationsversuche zur Synthese eines Glycolurils mit einer Dimethylenbrücke	52
1.5.1.1.	Kondensationsversuche mit 1,2-Dimethylcyclobuten-3,4-dion	53
1.5.1.2.	Kondensation mit Benzocyclobutendion	53
1.5.1.3.	Röntgenstrukturanalyse von 94	56
1.5.2.	Versuche zur intramolekularen Cyclisierung von Imidazo[5,4-d]imidazolen	59

1.5.2.1.	Synthese des 3a,6a-Bis(brommethyl)2,5-diethoxy-3a,6a-dihydro-1,4-H-imidazo[5,4-d]imidazols (100) und dessen Umsetzung	60
1.5.2.2.	Synthese und Cyclisierungsversuche des 3a,6a-Bis(carboxymethyl)2,5-diethoxy-3a,6a-dihydro-1,4-H-imidazo[5,4-d]imidazols (105)	63
1.6.	Auswertung der Versuchsergebnisse zur Synthese von Tetraazasemibullvalenen	66
2.	Synthese und Struktur der Dianionen von Tetrazocinen	70
2.1.	Bekannte Dianionen von Cyclooctatetraenen, deren Synthese, Struktur und Protonierung	70
2.2.	MNDO-Rechnungen für die Bildungswärmen von Dianionen von substituierten Cyclooctatetraenen	71
2.3.	Strukturaufklärung der Dianionen von Tetrazocinen	74
2.3.1.	Reduktion der Tetrazocine 56 und 85	74
2.3.2.	Deprotonierung von 55 und 84	76
2.3.3.	Einfluß der Brücke auf die Struktur der Dianionen von Tetrazocinen	77
2.3.4.	Umsetzung der Dianionen 122 und 125 mit Elektrophenen	78
2.3.5.	Struktur der Dianionen bei tiefen Temperaturen	82
2.3.6.	Reduktion von 107 und Deprotonierung von 105	84
2.3.7.	Synthese und Struktur des isocyclischen, donor-acceptor-substituierten Dianions 134	87
2.3.8.	Oxidation der Dianionen	89
2.4.	Zusammenfassung zur Strukturaufklärung der Dianionen	90



3.	Versuche zur Synthese donor-acceptor-substituierter Barbaralane	91
3.1.	Bekannte Synthesen von Barbaralanen und deren Eigenschaften	92
3.2.	Syntheseplanung zur Herstellung donor-acceptor-substituierter Barbaralane	95
3.3.	Versuche zur Synthese von Tetraazabarbaralanen	96
3.3.1.	Synthese des 3,7-Diethoxy-1,5-dimethyl-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3,3,1]nona-2,6-dien (150)	96
3.3.2.	Synthese des 3,7-Diethoxy-1,5-dimethyl-2,4,6,8-tetraazabarbaralans (151)	98
3.3.3.	Röntgenkristallstrukturanalyse von 151	100
3.3.4.	Tieftemperatur-NMR-Messung von 151	103
3.3.5.	Strukturaufklärung von 152	105
3.3.6.	Mechanismus der Umlagerung von 151 in 152	109
3.4.	Versuche zur Synthese weiterer Tetraazabarbaralane	110
3.4.1.	Allgemeines	110
3.4.2.	Synthese des 3,7-Diethoxy-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.1]nona-2,6-dien (167)	110
3.4.3.	Versuche zur Umsetzung von 167 zu 165	111
3.4.4.	Versuche zur Synthese und Oxidation des 3,7-Diethoxy-2,4,6,8-tetraaza-1,5,9,9-tetramethylbicyclo[3.3.1]nona-2,6-dien (169)	112
3.5.	Zusammenfassung der Versuchsergebnisse zur Synthese donor-acceptor-substituierter Barbaralane	114
C.	Experimenteller Teil	117

D.	Zusammenfassung	136
E.	Literaturverzeichnis	142
F.	Anhang	151
	Kristallkoordinaten von 56, 71, 94 und 151	

A Einleitung und Aufgabenstellung

Eines der bekanntesten Beispiele thermischer Umlagerungsreaktionen ist die Cope-Umlagerung. 1940 entdeckte Cope^{1a-e}, daß 1,5-Hexadiene beim Erhitzen nicht in Allylradikale gespalten werden, sondern sich umlagern. Der Übergangszustand stellt ein



6 π -Elektronensystem dar. Die Geschwindigkeit der Cope-Umlagerung erhöht sich drastisch durch das Einfügen einer Methylenbrücke über den Positionen 3 und 4. Versuche, durch Cyclopropanierung von cis-Hexatrien cis-1,2-Divinylcyclopropan zu erhalten, lieferten sogar bei -40°C ² stets in einer irreversiblen Cope-Umlagerung Cyclohepta-1,4-dien^{3a-c}.



Verknüpft man die Vinylgruppen im cis-Divinylcyclopropan durch eine Methylengruppe, so gelangt man zum Bicyclo[5.1.0]octa-2,5-dien (1), auch Homotropiliden genannt, bei dem eine entartete Cope-Umlagerung stattfindet.



1 kann durch Cyclopropanierung von Tropiliden synthetisiert werden. Es gehört damit zu einer Gruppe von Verbindungen, in denen mit relativ geringen Aktivierungsenergien E_a eine schnelle und reversible Valenzisomerisierung stattfindet. Für diese Gruppe von Molekülen wurde der Name "Moleküle mit fluktuierenden Bindungen" geprägt. Unter Valenzisomerisierung versteht man eine Reorganisation von σ oder von σ -und π -Elektronen, verbunden mit Änderungen von Atomabständen und Bindungswinkeln. Ein Platzwechsel von Atomen oder Atomgruppen findet nicht statt^{3d}. Die Aktivierungsenergien und -enthalpien der Cope - Umlagerung, die als symmetrieerlaubte [3.3]-sigmatrope Umlagerung oder als $\pi 2 + \sigma 2 + \pi 2$ Cycloaddition angesehen werden kann, nehmen in der Reihe der überbrückten Homotropilidene Bullvalen (2), Barbaralan (3) und Semibullvalen (4) mit abnehmendem Abstand zwischen den Atomen C-1 und C-5 ab (Tab. 1).

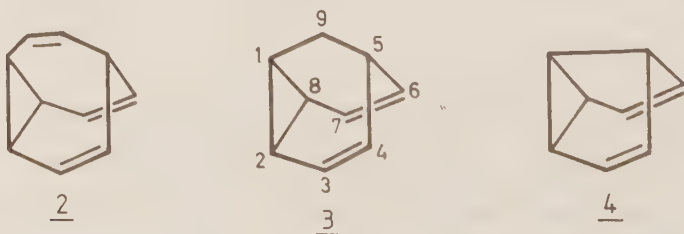


Tabelle 1: Aktivierungsparameter für die Cope-Umlagerung im Bullvalen (2), Barbaralan (3) und Semibullvalen (4).

Verb.	E_a (KJ·mol ⁻¹)	$\Delta G^\#$ (KJ·mol ⁻¹)	$\Delta H^\#$ (KJ·mol ⁻¹)	Lit
2	47.5 + 0.4	52.9	45.9 + 0.4	5
3	31.9 + 0.4	32.2	30.3 + 0.4	6
4	21.3 + 0.8	23.0	20.1 + 0.8	7

$\Delta G^\#$ = freie Aktivierungsenergie

$\Delta H^\#$ = Aktivierungsenthalpie

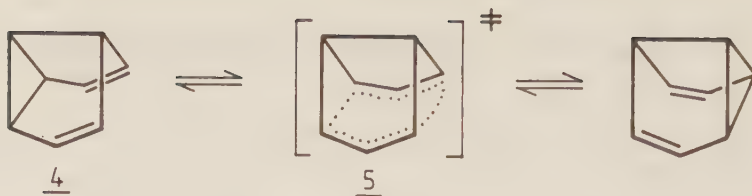
Die Cope-Umlagerung ist im Semibullvalen (4) schneller als bei irgendeiner anderen bisher beschriebenen Verbindung⁴.



Frühere Untersuchungen hatten ergeben, daß das ¹H - NMR - Spektrum des Semibullvalens bis -100 °C temperaturunabhängig ist. Die daraus abgeleitete Annahme, daß 4 eine bishomoaromatische Struktur 5. besitzt und damit der Übergangszustand der Cope-

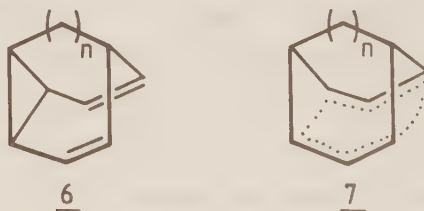


Umlagerung zum Grundzustand geworden wäre, wurde von Zimmerman ⁴



anhand des UV - Spektrums und des Fehlens eines Ringstromeffektes in Kernresonanzversuchen widerlegt.

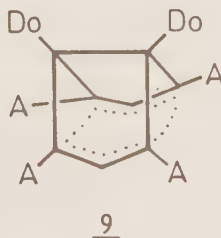
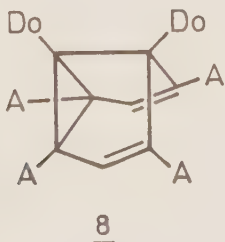
Während nach Winstein^{8,9} im Grundzustand homoaromatischer Moleküle und Ionen^{10,11} eine stabilisierende transannulare konjugative Wechselwirkung von $(4n + 2)\pi$ - Elektronen besteht, die aus einem System oder mehreren Teilsystemen mit jeweils gerader Elektronenzahl stammen ("closed shell-Systeme"), läßt sich der Übergangszustand 7 der entarteten Cope-Umlagerung in



Verbindungen des Typs 6 als homoaromatisches System betrachten, das durch transannulare konjugative Wechselwirkung zweier Teile mit ungerader Elektronenzahl ("open shell-Systeme"), nämlich zweier Allylradikale, zustande kommt.

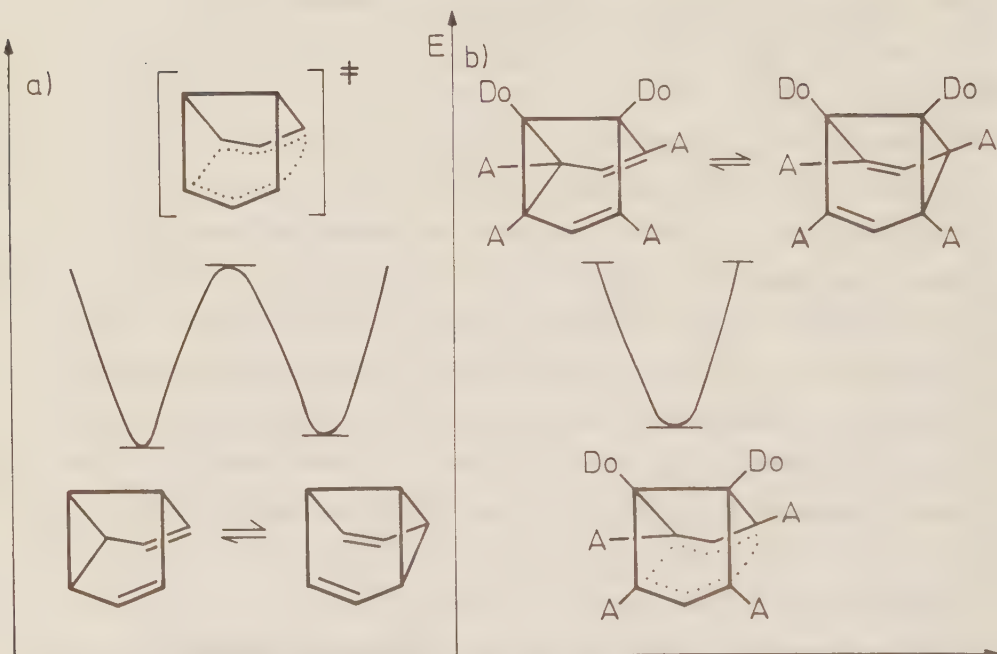
MNDO/2-Rechnungen von Hoffmann¹² und Dewar^{13,14} ergaben für Moleküle des Typs 6, daß dieses Paar von Allylradikalen im Übergangszustand 7 der Cope-Umlagerung sowohl von der Länge des Abstandes zwischen den Atomen C-1 und C-5 als auch von der Wahl der Substituenten an den sechs C-Atomen (C-2,3,4,6,7,8) des Cope-

Systems entscheidend beeinflußt wird. Die Beschreibung des Übergangszustandes als ein Paar von Allylradikalen wird in dem Maß besser, wie die Länge der Brücke, d.h. der Abstand zwischen C-1 und C-5 abnimmt. Die C-Atome des Cope-Systems werden durch Verkürzung des Abstandes C-1 - C-5 elektronegativer (höherer Allylanteil bewirkt mehr sp^2 -Charakter), was bedeutet, daß im Übergangszustand 7 ein Ladungsfluß vom Brückenteil auf die C-Atome des Cope-Systems stattfindet. Substituenten, welche die Elektronegativität des Cope-Systems erhöhen, sollten den Übergangszustand stabilisieren und die Aktivierungsenergie der Umlagerung verkleinern. Diese Analyse von Substituenteneinflüssen auf die Cope-Umlagerung von 4 führte zu der Vorhersage, daß bei einem Semibullvalen mit Elektronenacceptor-Substituenten (A) an den Enden des Allylteils (C-2,4,6,8) und Elektronendonorsubstituenten (Do) an den Brückenköpfen (C-1,5) das delokalisierte System 9 nicht mehr den Übergangszustand der entarteten Cope-Umlagerung von 8, sondern den Grundzustand repräsentiert.



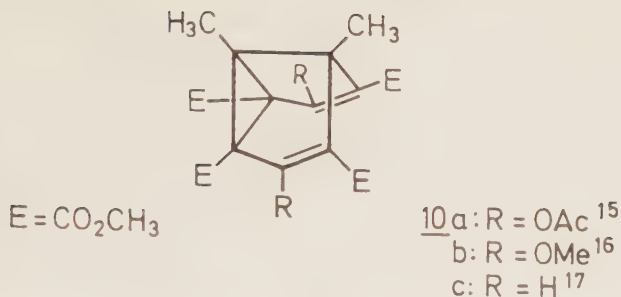
Der Unterschied zwischen der entarteten Umlagerung und dem Grundzustand eines bishomoaromatischen donor-acceptor-substituierten Semibullvalens sei in Abbildung 1 dargestellt:

Abbildung 1: Entartete Cope-Umlagerung von **4** (a) und Grundzustand eines Do/A-Semibullvalens (b)

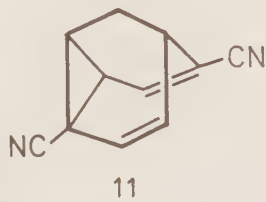


Der Gedanke einer Umwandlung eines Übergangszustandes **5** in einen Grundzustand **9** durch Absenken der Cope-Aktivierungsbarriere mit Hilfe von Substituenten ("negative Aktivierungsenergie") ist eine Herausforderung für den organischen Chemiker.

Die ersten, von R. Gompper und M.-L. Schwarzensteiner^{15,16} sowie Grohmann¹⁷ synthetisierten donor-acceptor-substituierten Semibullvalene **10 a-c** zeigten jedoch entgegen den Erwartungen eine "normale" Struktur, d.h. es sind Verbindungen, die einer schnellen Cope-Umlagerung unterliegen.

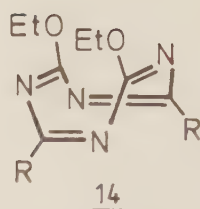
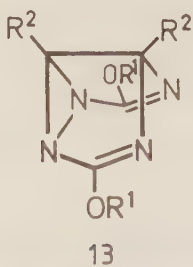
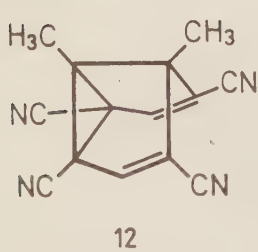


Erste experimentelle Hinweise auf die qualitative Richtigkeit der Theorie von Hoffmann¹² und Dewar^{13,14} liefert dagegen das 2,6-Dicyanbarbaralan (11)^{18,19}.



Gegenüber dem unsubstituierten Barbaralan (3) verringert sich die Aktivierungsbarriere um annähernd $8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ auf $\Delta G_{206}^\# = 24.2 + 3.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und man befindet sich damit bereits im Bereich der Aktivierungsenergie der Umlagerung von 4 ($\Delta G = 23.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Auch der Einfluß von Substituenten auf die Positionen 3 und 7 wurde bereits experimentell überprüft. Dabei wurde festgestellt, daß weder ein Donor wie Methoxy²⁰ noch ein Acceptor wie Cyan²¹ die Aktivierungsparameter der Cope-Umlagerung im Barbaralan signifikant beeinflussen. Alle bisherigen Versuche¹⁹ zur Synthese eines Dimethyltetracyansemibullvalens 12²², das dem Modell von Hoffmann¹²/Dewar^{13,14} entspricht, zu synthetisieren, scheiterten. Auch wurden statt der strukturverwandten Tetraazasemibullvalene 13 (4-N-Atome als Acceptoren an den Enden des Cope-

Systems) überraschenderweise deren Isomere, die Tetrazocine **14** erhalten²³.

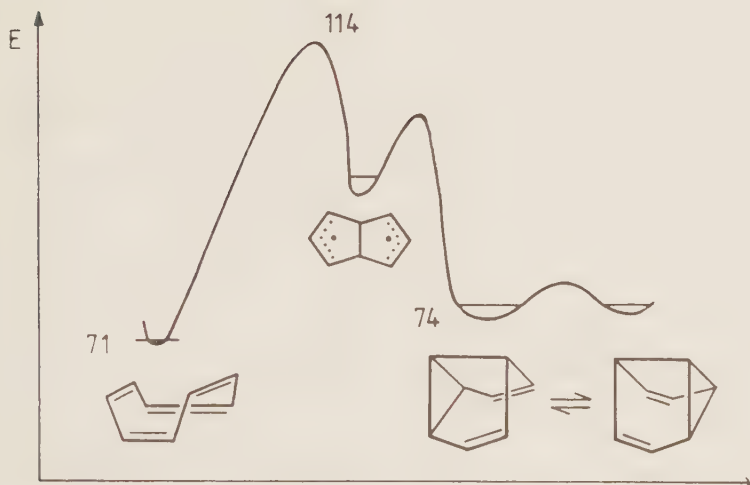


Daß sich Semibullvalene in ihre monocyclischen Isomeren, die Cyclooctatetraene, ebenfalls Moleküle mit fluktuierenden Bindungen, umwandeln lassen, ist durch mehrere Beispiele belegt. Photochemisch²⁴ und thermisch^{25,26} konnte so aus **4** Cyclooctatetraen (**16**) gewonnen werden. Diese Methode wurde von Paquette²⁷ verallgemeinert, so daß jetzt durch Vakuum-Blitzpyrolyse auch substituierte Cyclooctatetraene aus den entsprechenden Semibullvalenen zugänglich sind. Die Umlagerung von **4** in **16** verläuft wahrscheinlich über das Bicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien-4.8-diyl - Biradikal **15**^{24-26,28,29}, obwohl auch ein konzertierter Reaktionsweg ($2s+2a+2a$) möglich ist^{24,30}. Die experimentell bestimmten,

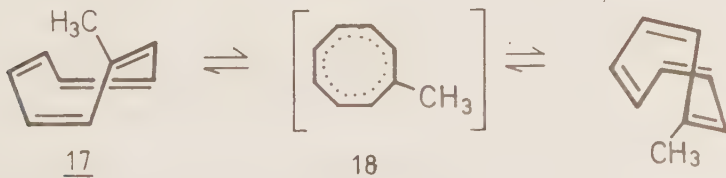


mit den berechneten Werten^{31,32} gut übereinstimmenden Bildungswärmen ΔH_f zeigen, daß das Semibullvalen und das Cyclooctatetraen energetisch nahe beieinander liegen. Daraus ergibt sich folgende Potentialkurve²⁹ (Abb. 2) für die Bildungswärmen:

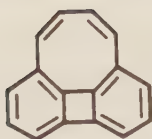
Abbildung 2: Potentialkurve für die Semibullvalen-Cyclooctatetraen-Umwandlung (ΔH_f in Kcal mol⁻¹)



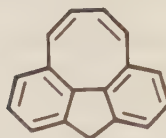
Zu den grundlegenden Eigenschaften des in der Wannenform vorliegenden Cyclooctatetraens gehört seine Fähigkeit zur Ringinversion und Bindungsverschiebung³³⁻³⁵. Dabei muß ein planarer Übergangszustand 18 durchlaufen werden^{36, 37a-c, 38}:



Stabile, planare Cyclooctatetraene, z.B. 19³⁹ und 20⁴⁰ können durch Benzanellierung des Grundkörpers gewonnen werden.



19



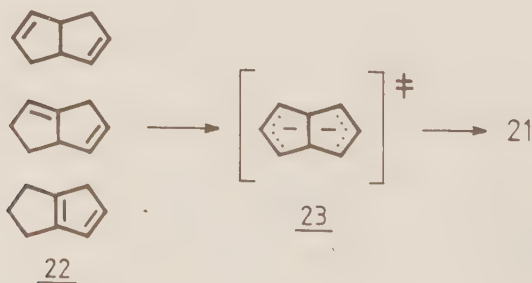
20

Ein weiterer planarer 8-Ring, nämlich das aromatische 10π -System **21**, kann leicht durch Reduktion des 8π -Antiaromaten Cyclooctatetraen mit Alkalimetallen erzeugt werden^{25,41}.



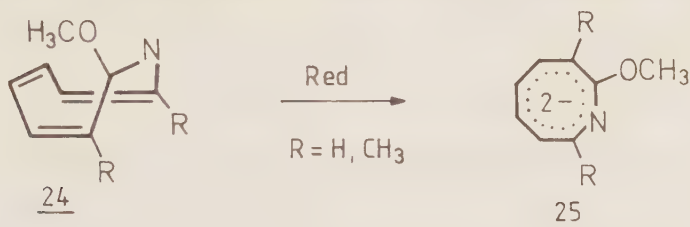
21

21 wird auch erhalten, wenn man das Isomeren-Gemisch der Tetrahydropentalene **22** deprotoniert⁴². Das bei der Reaktion als Zwischenstufe entstehende Bicyclo[3.3.0]octadiendiyl-Dianion **23**



geht durch eine thermisch erlaubte disrotatorische Ringöffnung in das stabilere **21** über. MNDO-Rechnungen⁴² belegen in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen, daß **21** um $27.7 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ stabiler als das bicyclische Isomere **23** ist.

Ebenfalls stabile Dianionen **25** konnten durch Reduktion der wie **16** in Wannenform vorliegenden Azocine **24**⁴³ gewonnen werden. Wie



erwartet, erhöht sich die Stabilität der Dianionen durch Einführung von N-Atomen in den Achtring gegenüber **21**, was experimentell^{44,45} auch nachgewiesen werden konnte. HMO-Rechnungen⁴⁴ für die hypothetisch planaren Systeme **16** und **26**, sowie für das Tetrazocin **27**⁴⁶ ergeben folgende, in Abbildung 3 dargestellte π -Elektronen-Energieniveaus:

Abbildung 3: π -Elektronen-Energieniveaus von **16**, **26** und **27**

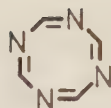
Cyclooctatetraen	Azocin	Tetrazocin
$\alpha - 2.0 \beta$ —	— $\alpha - 1.9247 \beta$	
$\alpha - 1.45 \beta$ — —	== $\alpha - 1.4142 \beta$ $\alpha - 1.3033 \beta$	— $\alpha - 1.563 \beta$ — $\alpha - 1.0 \beta$
— 1 — 1 —	— 1 — $\alpha + 0.2327 \beta$	— — α
$\alpha + 1.45 \beta$ 1 1	1 $\alpha + 1.4142 \beta$ 1 $\alpha + 1.649 \beta$	1 $\alpha + 1.0 \beta$
$\alpha + 2.0 \beta$ 1	1 $\alpha + 2.2533 \beta$	1 1 $\alpha + 2.0 \beta$ 1 $\alpha + 2.562 \beta$



16

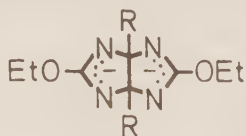


26



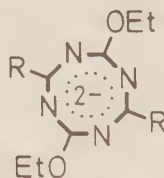
27

Daraus errechnen sich für die entsprechenden Dianionen 16^{2-} , 26^{2-} und 27^{2-} π -Elektronenenergien von $10\alpha + 9.80\beta$, $10\alpha + 11.09\beta$ und $10\alpha + 15.12\beta$. Vier N-Atome im Ring von 27 erhöhen also die Stabilität dessen Dianions 27^{2-} gegenüber von 16^{2-} um 5.32β . Die Bildungswärmen (MNDO⁴⁶) der Dianionen zeigen jedoch, daß im Falle von 14 nicht mehr das aromatische 10π -Elektronensystem 28, sondern das bishomoantiaromatische⁴⁷ 12π -Elektronensystem 29 um $2.96 \text{ Kcal mol}^{-1}$ stabiler ist, während im Azocin-System, wie auch experimentell bestätigt, 25 um $17.3 \text{ Kcal mol}^{-1}$ stabiler als das entsprechende bicyclische Dianion ist.



29

R = CH₃, Ph



28

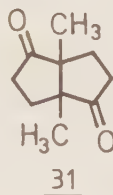
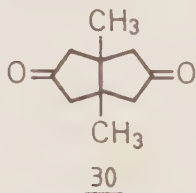
Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es,

donor-acceptor substituierte Semibullvalene und Barbaralane gemäß dem Modell 9 von Hoffmann¹² und Dewar^{13,14} zu synthetisieren und deren Eigenschaften zu überprüfen. Weiter sollte untersucht werden, ob und wie sich Tetrazocine in Dianionen überführen lassen und welche Struktur sie haben.

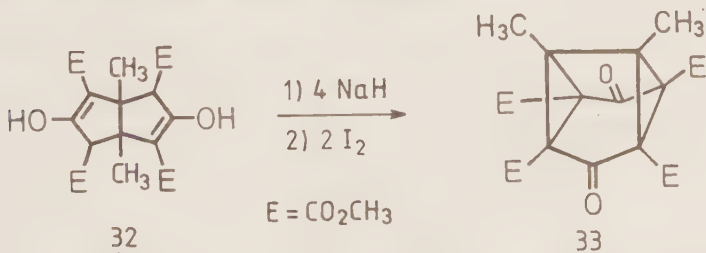
B. Allgemeiner Teil

1. Bekannte Synthesen donor-acceptor substituierter Semibullvalene und deren Eigenschaften

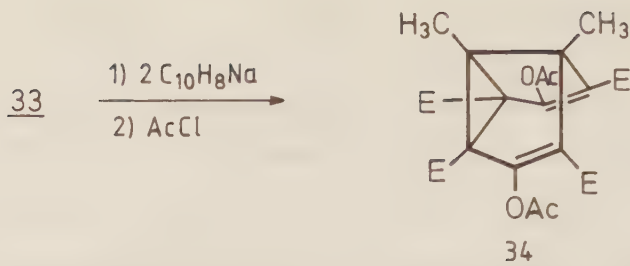
Ausgangsbasis für viele bisher synthetisierte Semibullvalene stellen die Bicyclo[3.3.0]octandione **30** und **31** dar.



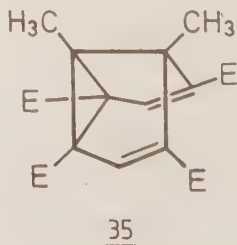
Die Weiss-Reaktion⁴⁸, d.h. die säurekatalysierte Kondensation von 1,2-Dicarbonylverbindungen⁴⁹ mit Acetondicarbonsäuredimethylester liefert im Falle des Butan-2,3-dions den 1,5-Dimethyl-3,7-dioxobicyclo[3.3.0]octan-2,4,6,8-tetracarbonsäureester (**32**). Durch Umsetzung von **32**, das in der Dienolform vorliegt, mit Natrium-



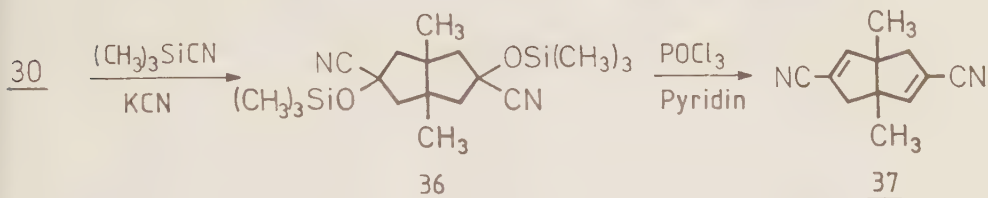
hydrid und Iod erhielten R. Gompfer und M.-L. Schwarzensteiner¹⁵ das Fiscellan **33**, das durch Reduktion und anschließende Acetylierung in das Semibullvalen **34** übergeführt werden konnte.



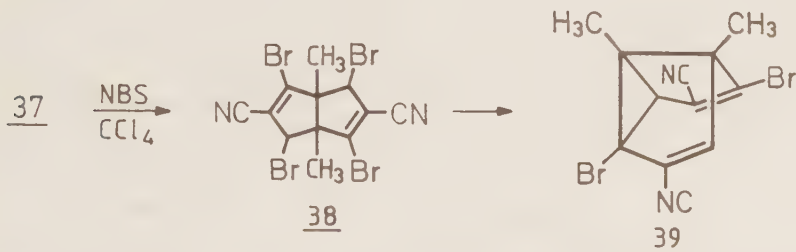
34 war das erste Semibullvalen mit vier Acceptorresten, die noch dazu die von der Theorie geforderten Positionen C-2,4,6,8 einnehmen. Das Vorhandensein von mehr als zwei C=O-Banden im IR-Spektrum sowie eine Linienverbreiterung der Signale von C-2,4,6,8 unterhalb -110°C im ^{13}C -NMR-Spektrum schlossen jedoch eine delokalisierte Struktur aus. Die aus der Linienverbreiterung errechnete Aktivierungsenergie von $22.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ergab keine Beschleunigung der Cope-Umlagerung im Vergleich zu der von **4**. Wie aus der Röntgenstrukturanalyse von **34** hervorgeht, sind die sperrigen Estergruppen nicht in der Lage, die optimale "bisected" Stellung zum Cyclopropanring einzunehmen. Dadurch kommt ihre π -Acceptorwirkung durch Überlappung mit den Walsh-Orbitalen des Semibullvalens nicht voll zum Tragen. Auch das auf ähnlichem Weg von Grohmann¹⁷ synthetisierte Semibullvalen **35** zeigt nur eine schnelle Cope-Umlagerung.



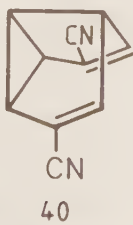
3,7-Disubstituierte Semibullvalene sind ebenfalls aus dem Tetraester 32 zugänglich, der zu dem 3,7-Diketon 30 verseift werden kann. Aus 30 können über das Diastereomergemisch der o-(Trimethylsilyl)cyanhydrine 36 durch Umsetzung mit Trichlorphosphanoxid in Pyridin die Dinitrile 37 erhalten werden⁵⁰.



Das durch Bromierung mit N-Bromsuccinimid aus 37 entstandene Tetrabromid 38 konnte Quast⁵⁰ durch anschließende Debromierung in das Semibullvalen 39 überführen.

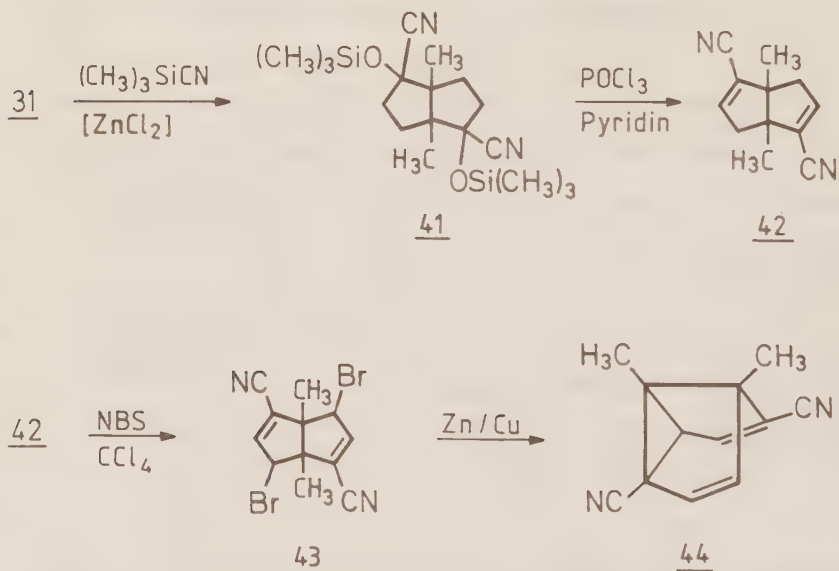


Vergleicht man die freie Aktivierungsenthalpie der Umlagerung von 39 ($\Delta G^\# = 23.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) mit der des Semibullvalens 40⁵¹ ($\Delta G^\# = 24.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) und der von 4 ($\Delta G^\# = 23.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), so findet



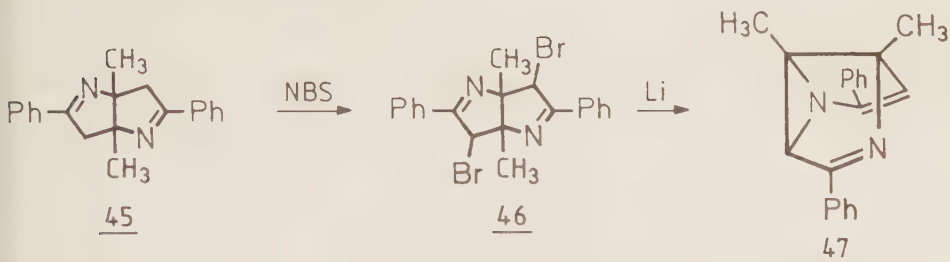
man die theoretischen Voraussagen, daß Substituenten an den

Positionen C-3 und C-7 die Geschwindigkeit der Cope-Umlagerung kaum, an den Enden des Allylteils jedoch stark beeinflussen, bestätigt. Die Bromatome verringern die Umlagerungsgeschwindigkeit um den Faktor $1,3 \times 10^3$. Den gegenteiligen Effekt bewirken Cyan-Gruppen an den Positionen C-2 und C-6. Quast⁵² synthetisierte ausgehend von **31**⁵³⁻⁵⁵ in fast gleichen Reaktionsschritten wie bei **39** das 2,6-Dicyan-1,3-dimethylsemibullvalen **44**.

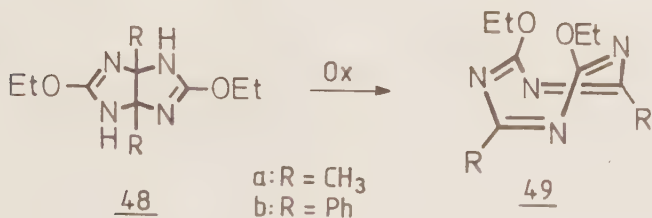


Die Tatsache, daß im Tieftemperatur-¹³C-NMR-Spektrum bis -143°C keine Linienverbreiterung gefunden wurde, läßt den Schluß zu, daß im Vergleich zum 1,5-Dimethylsemibullvalen (Linienverbreiterung ab -100°C , Koaleszenz C-1/C-5 bei -144°C und C-2,8/C-4,6 bei -126°C) die Aktivierungsbarriere der Cope-Umlagerung von **44** deutlich niedriger sein muß, ohne daß jedoch ein bishomoaromatischer Grundzustand erreicht wird. Das gleiche gilt für das azaanaloge System **47**, das von Müllen et.al.⁵⁶ als erstes Diazasemibullvalen

synthetisiert wurde. Aus **45** erhielten sie durch Bromierung das Dibromid **46**, das durch reduktive Eliminierung mit Lithium das Diazasemibullvalen **47** ergab.

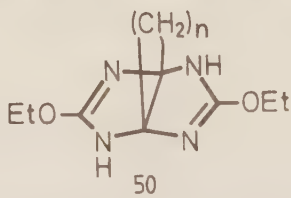


Da sich Estergruppen als Acceptorsubstituenten als ungeeignet erwiesen¹⁵⁻¹⁷ und ein Tetracyanosemibullvalen bis jetzt nicht hergestellt werden konnte, versuchten R. Gompper und M.-L. Schwarzensteiner²³ die strukturverwandten Tetraazasemibullvalene zu erhalten. Bei der Oxidation von Imidazo[5,4-d]imidazolen **48**⁵⁷ erhielten sie jedoch durchwegs die bislang unbekannten Tetracoccine **49**.

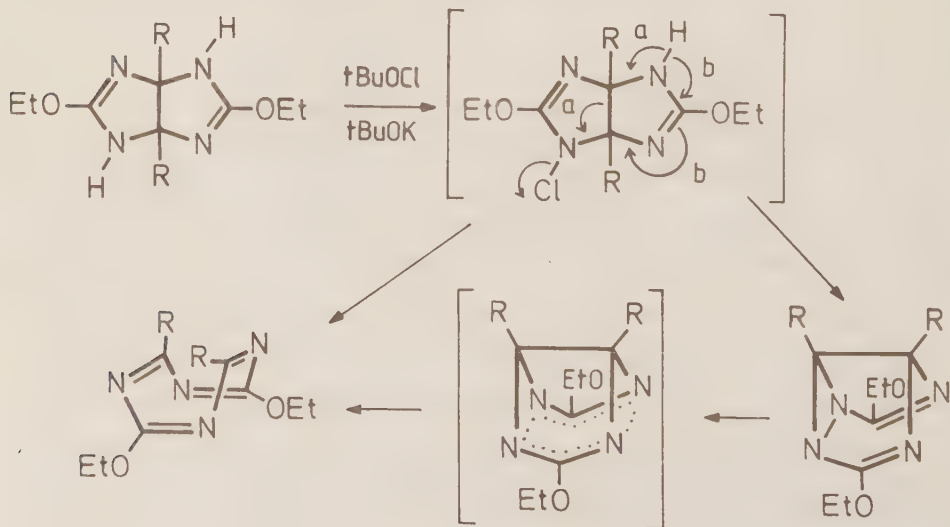


1.1 Syntheseplanung

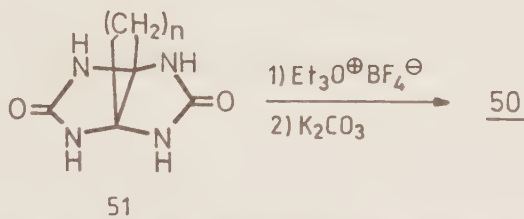
Basierend auf dem Konzept von Gompper²³ sollte versucht werden, Tetraazasemibullvalene herzustellen. An Dreidingmodellen kann gezeigt werden, daß durch Überbrückung der Positionen C-3a/6a mit Methylenebrücken in den Imidazoimidazolen **50** eine



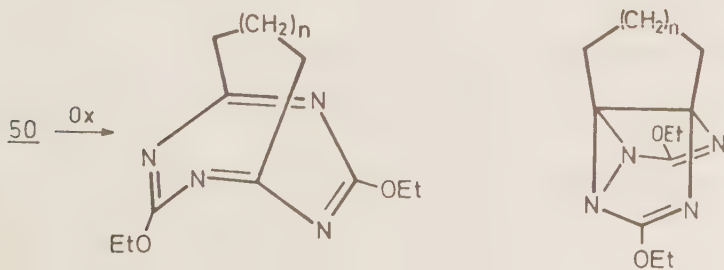
Öffnung der 3a-6a-Bindung bei der anschließenden Oxidation aus sterischen Gründen verhindert sein sollte. Man kann sich zwei Wege vorstellen, wie bei der Oxidation von **48** Tetrazocine entstehen: (a) einen indirekten über ein intermediär gebildetes, instabiles Tetraazasemibullvalen und (b) einen direkten zum Tetrazocin im Sinne einer Fragmentierungsreaktion.



Am Molekülmodell ist zu sehen, daß spätestens bei Molekülen **50** mit Ringgrößen von $n=1$ und $n=0$ die sterische Spannung elektrophilische Effekte überwiegen und die Bildung von Tetraazacyclooctatetraenen verhindern sollte. Die Ausgangsverbindungen, überbrückte Glycolurile **51**, sind bis auf eine Ausnahme^{58, 68} (**51**, $n=2$) in der Literatur noch nicht beschrieben. In der vorausgegangenen Diplomarbeit⁵⁹ konnte bereits das Glycoluril **51** mit $n=3$ durch Kondensation von Cycloheptan-1,2-dion mit Harnstoff in wäßriger Salzsäure in guten Ausbeuten gewonnen werden. Aus den schwerlöslichen Glycolurilen **51** lassen sich durch Schmelzalkylierung⁵⁷ mit Triäthylxoniumtetrafluoroborat und alkalischer Aufarbeitung mit 50proz. wäßriger Pottaschelösung die Imidazoimidazole **50** erzeugen.

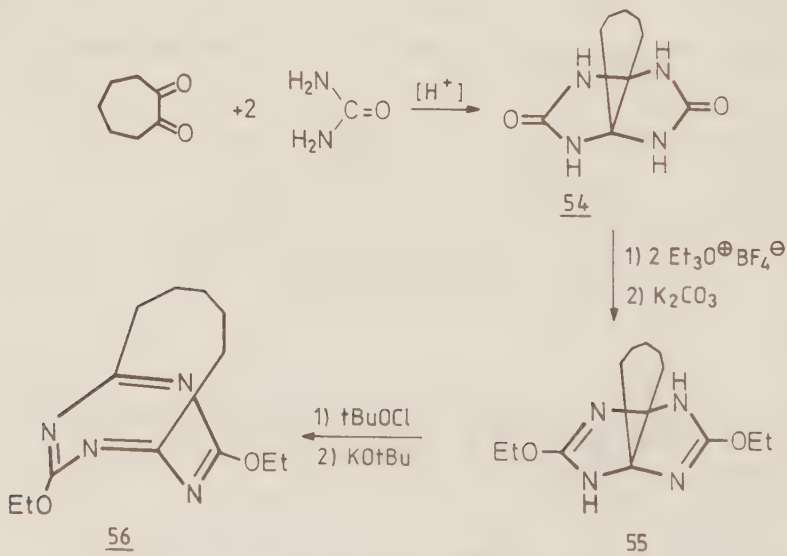


Durch Oxidation von **50** mit verschiedenen Oxidationsmitteln (die bisher synthetisierten, nichtüberbrückten Tetrazocine **49** wurden durch Monochlorierung mit tert-Butylhypochlorit und anschließender Chlorwasserstoffabspaltung mit Kalium-tert-butylalkoholat erhalten) sollte es möglich sein, statt wie bisher Tetrazocine **52**, Semibullvalene **53** zu erreichen.



1.2 Synthese des 2,6-Diethoxy-4,8-pentamethylen-1,3,5,7-tetrazocins (56)

Wie bereits erwähnt, konnte im Rahmen der Diplomarbeit⁵⁹ ein mit einer Pentamethylenbrücke über den Positionen C-3a/6a versehenes Glycoluril **54** durch Kondensation von Cycloheptan-1,2-dion mit Harnstoff hergestellt werden, das sich in guten Ausbeuten (50%) durch Schmelzalkylierung^{23,57,59} und anschließende basische Aufarbeitung (50proz. wäßrige Pottaschelösung) in das Imidazo-[5,4-d]imidazol **55** (spektroskopische Daten siehe Tabelle 2) überführen läßt.



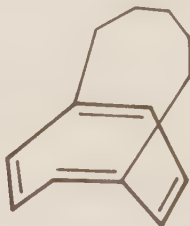
Durch Monochlorierung von **55** mit tert-Butylhypochlorit und Chlorwasserstoffabspaltung mit Kalium-tert-butylalkoholat erhält man das Tetrazocin **56** (spektroskopische Daten siehe Tabelle 2).

Tabelle 2: Spektroskopische Daten von 55 und 56

Verb.	55	56
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	1.33 (t; 6H; OCH_2CH_3) 1.46 (m; 10H; $(-\text{CH}_2-)_5$) 1.83 4.12 (q; 4H; OCH_2CH_3) 5.20 (s; 2H; NH)	1.35 (t; 6H; OCH_2CH_3) 1.87 (m; 10H; $(-\text{CH}_2-)_5$) 2.36 4.21 (q; 4H; OCH_2CH_3)
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	14.20 (q; OCH_2CH_3) 25.26 30.54 (m; $(-\text{CH}_2-)_5$) 36.22 75.39 (t; OCH_2CH_3) 88.35 (s; C-3a/6a) 164.80 (s; C-OEt)	14.09 (q; OCH_2CH_3) 23.89 28.90 (m; $(-\text{CH}_2-)_5$) 38.49 64.55 (t; OCH_2CH_3) 159.19 (s; C-4/8) 177.20 (s; C-OEt)
IR (KBr) ν (cm^{-1})	3150, 2923, 1630	2985, 2933, 1614
m/e		264 (M, 18%), 250 (10%), 235 (60%), 220 (8%), 192 (100%), 176 (12%)

Die Tieffeldverschiebung der Signale der Brücken-H-Atome in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 56 gegenüber denen von 55 um ca 0.4 ppm ist ein Indiz dafür, daß die Brückenkopf-C-Atome nicht mehr sp^3 -, sondern sp^2 - hybridisiert sind. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum wird dies

dadurch untermauert, daß das Singulett der Brückenkopf-C-Atome von **55** um über 70 ppm tieffeldverschoben bei nunmehr 159.19 ppm erscheint. Läge ein Tetraazasemibullvalen vor, so wäre für die Signale der Brückenkopf-C-Atome nur eine sehr geringe Verschiebung zu erwarten (vgl. 2,6-Diazasemibullvalen **47**⁵⁶, $\delta\text{C-1/5} = 80.2$). Auch ein Vergleich mit den spektroskopischen Daten²³ von **49a** beweist, daß es sich um das 2,6-Diethoxy-4,8-pentamethylen-1,3,5,7-tetrazocin (**56**) handelt. Das kürzlich von Paquette²⁷ durch Vakuum-Blitzpyrolyse aus dem entsprechenden Semibullvalen hergestellte carbocyclische Vergleichssystem **57** zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -



57

Spektrum zwei Multipletts bei 1.52 ppm und 2.34 ppm für die H-Atome der Brücke. Die Signale der Brücken-C-Atome im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (29.15, 31.48, 36.28 ppm) sowie das Singulett der vinyli-schen Brückenkopf-C-Atome (148.01 ppm) zeigen ebenfalls gute Übereinstimmung mit **56**.

56, das bei der Synthese als gelbes Öl anfällt, kann nicht destillativ gereinigt werden, da es sich bei 160 °C (Kugelrohrdestillation) in eine kristalline Verbindung, die nach den spektroskopischen Daten (siehe Tabelle 3) die Struktur **58** besitzt, umlagert.

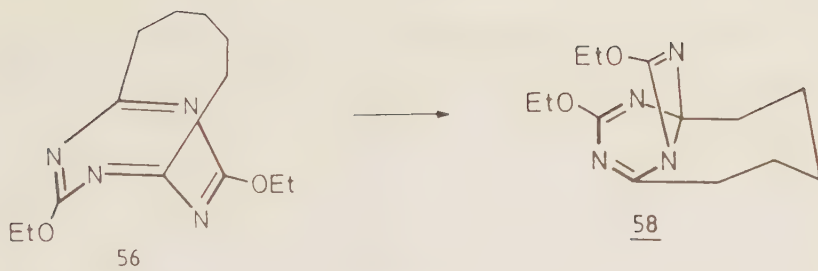


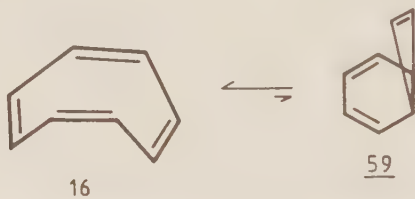
Tabelle 3: Spektroskopische Daten von 58

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$
1.23 (t; 3H; OCH_2CH_3)	14.63 (q; OCH_2CH_3)
1.40 (t; 3H; OCH_2CH_3)	14.81
1.73 (mc; 10H; $(-\text{CH}_2-)_5$)	22.63
2.63	28.86
4.23 (q; 2H; OCH_2CH_3)	23.11 (m; $(-\text{CH}_2-)_5$)
4.28 (q; 2H; OCH_2CH_3)	23.44
IR (KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$	32.44
2980, 1630, 1560	62.52
	62.64 (t; OCH_2CH_3)
m/e	116.95 (s; sp^3 -Brückenkopf-C)
	158.20 (s; sp^2 -Brückenkopf-C)
264 (M, 22%), 250 (12%)	161.44 (s; Vierring C-OEt)
	165.98 (s; Sechsring C-OEt)

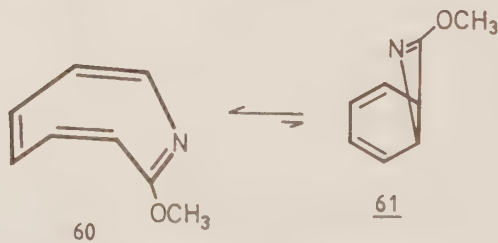
Die Tatsache, daß das Produkt die gleiche Elementaranalyse und Molekülmasse wie 56 im Massenspektrum besitzt, weist darauf hin, daß es sich um ein Isomeres von 56 handelt. Das Auftreten von zwei verschiedenen C=N-Banden im IR-Spektrum, fünf unterschied-

liche Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum für die C-Atome der Brücke aufgrund der Unsymmetrie des Moleküls sowie zwei verschieden hybridisierte Brückenkopf-C-Atome zeigen, daß in **56** eine Ringabschnürung zu **58** stattgefunden hat.

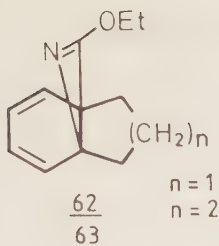
Zu der Ringabschnürung eines Achtringes zu einem Sechsring/Vierring gibt es Parallelen. Erhitzt man **16** auf 100°C , so bildet sich ein Gleichgewicht aus, an dem das bicyclische Isomere **59** allerdings nur einen Anteil von 0.01% hat^{60a,b}.



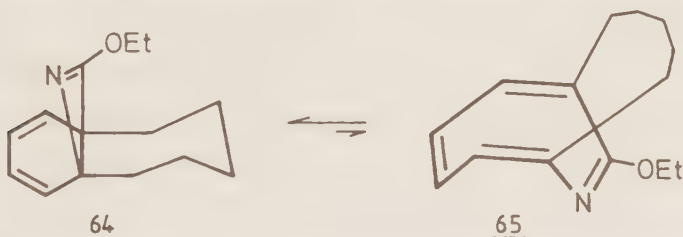
Auch im Azocin **60** / Azetin **61**-System liegt ein Gleichgewicht zwischen den beiden Isomeren **60** und **61** vor.



Bei mehreren Reaktionen, z.B. der Cycloaddition mit N-Phenylmaleinimid, reagieren die Azocine **60** in Form ihrer Azetin-Isomeren **61**^{61a,b}. Offensichtlich sind die 2-Methoxyazocine aber so stabil, daß der Anteil des valenzisomeren Azetins im Gleichgewicht unterhalb der spektroskopischen Nachweisgrenze (<3%) liegt. Völlig umgekehrte Verhältnisse findet man in den überbrückten Systemen **62** und **63**. Sie existieren ausschließlich in Form ihrer



tricyclischen Isomeren⁶². Der pentamethylenüberbrückte Heterocyclus **64** zeigt ein temperaturabhängiges NMR-Spektrum⁶³. Die Veränderungen des Spektrums zeigen eine beträchtliche Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten des überbrückten Azocins **65** bei erhöhter Temperatur an. Im Falle des Tetrazocin-Systems



56/58 findet man gerade gegenteilige Verhältnisse wie bei **64/65**. Bei tieferer Temperatur existiert nur das bicyclische Isomere **56**, das sich bei erhöhter Temperatur irreversibel in den Tricyclus **58** umwandelt.

Da aufgrund der thermischen Instabilität des Tetrazocins **56** eine destillative Reinigung nicht möglich war, mußte eine Alternativmethode gefunden werden. Dabei erweist sich folgende Methode als erfolgreich: das gelbliche Öl wird mehrmals in heißem Cyclohexan gelöst und filtriert. Sobald die Lösung nach dem Abkühlen klar bleibt, läßt man das Lösungsmittel langsam innerhalb von mehreren Wochen verdunsten. Dabei bilden sich farblose, quaderförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 65 °C.

1.2.1. Röntgen-Kristallstrukturanalyse* von 56

Die Elementarzelle von 56 gehört dem orthorhombischen System an.

Gitterkonstanten

Raumgruppe Pbca Int. Tab. Nr. 61

$$a = 9.352(4) \text{ \AA}$$

$$\alpha = 90^\circ$$

$$b = 14.978(5) \text{ \AA}$$

$$\beta = 90^\circ$$

$$c = 20.597(5) \text{ \AA}$$

$$\gamma = 90^\circ$$

Die Elementarzelle enthält 8 Moleküle. Mit dem Programm MULTAN wurde die Struktur, die kein Symmetrieelement besitzt, gelöst und bis zu einem R-Wert von 9.3% verfeinert. Die Bindungsverhältnisse sowie Numerierung der Atome sind Abbildung 5, die Ortsparameter der Atome Tabelle 4 (siehe Anhang) zu entnehmen.

Der in Wannenform vorliegende Achtring besitzt acht unterschiedlich lange Bindungen. Obwohl sich die jeweils gegenüberliegenden Bindungen, die im Falle des nichtüberbrückten 49b^{16,23} noch die gleiche Länge aufweisen, um bis zu 0.047 Å unterscheiden, ist doch erkennbar, daß es sich um alternierende Bindungen handelt (d.h. kürzere Bindungen (ca. 1.27 Å) wechseln sich mit längeren (ca. 1.40 Å) ab). Verursacht wird diese leichte Verzerrung des Achtringes, die sich auch noch mit unterschiedlichen Bindungslängen in den Ethoxygruppen manifestiert, durch die Pentamethylenbrücke. Die Brücke bewirkt auch, daß der Achtring, wie erwartet, geringfügig in Richtung auf ein Tetraazasemibullvalen verzerrt wird. Das ist daraus zu ersehen, daß der Abstand der nichtbindenden Atome C-2 und C-6 in 56 (entsprechend den Brückenkopfaten C-1 und C-5 in Semibullvalenen, die einen

* Dr. H. Lotter und Dr. H.-U. Wagner

Abbildung 5: Bindungslängen in 56 ($\text{\AA}$)

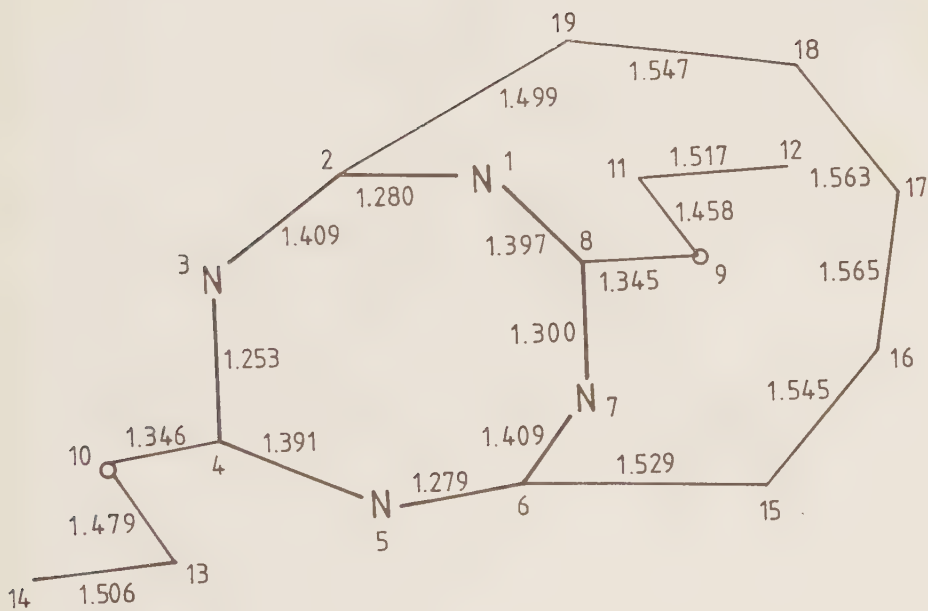


Abbildung 6: ORTEP-Darstellung von 56

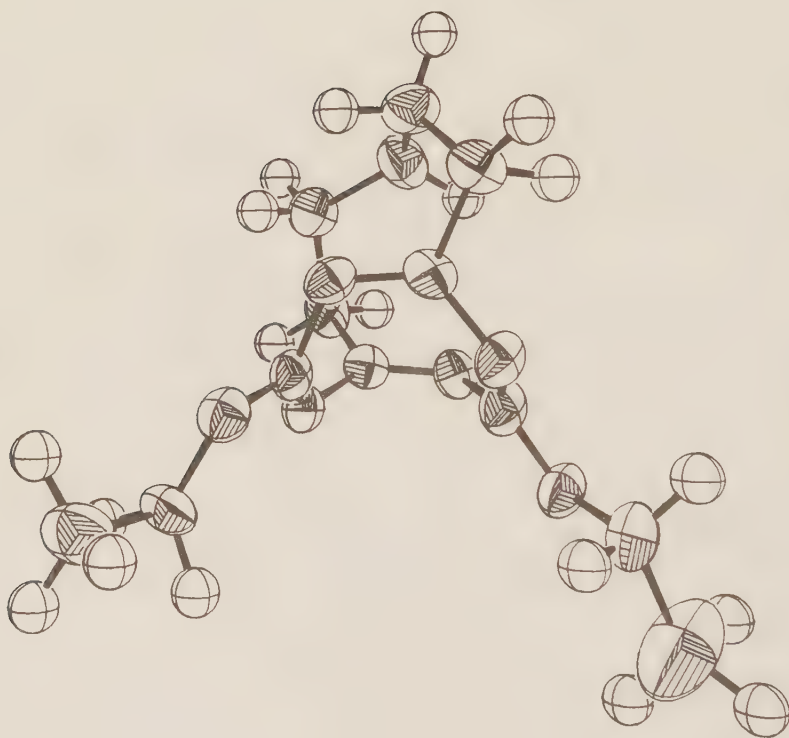
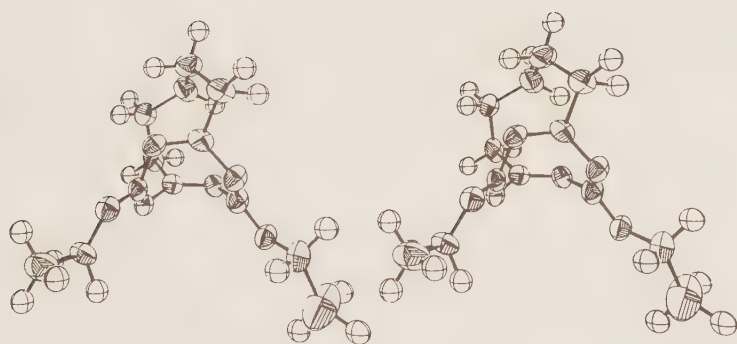


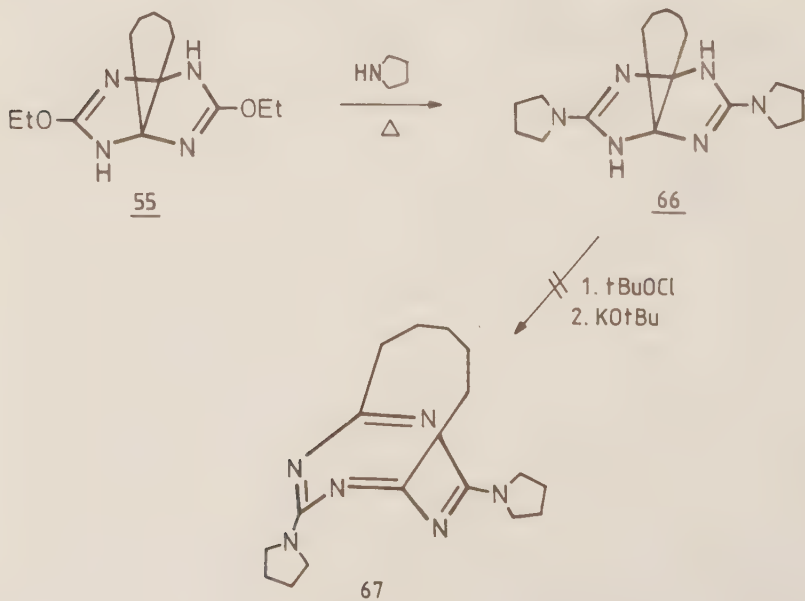
Abbildung 7: ORTEP-Stereo-Darstellung von 56



Bindungsabstand von ca. 1.58 Å besitzen¹⁷⁾, um 0.230 Å von 3.010 Å in **49b** auf 2.780 Å verkürzt ist. Dies bedeutet zwar einen Schritt in die richtige Richtung, zeigt aber auch, daß die von der Penta-methylenbrücke verursachte Ringspannung noch zu gering ist, um die Spaltung der 3a-6a-Bindung in **55** bei der Oxidation zu verhindern.

1.2.2. Einfluß verschiedener Substituenten in 2,5 Stellung der Imidazo[5,4-d]imidazole auf die Oxidation

Um herauszufinden, inwieweit Substituenten in 2,5 Stellung der Imidazo[5,4-d]imidazole die Bildung von Tetrazocinen oder Semibullvalenen beeinflussen, sollten entsprechende Imidazo[5,4-d]imidazole synthetisiert werden. Erhitzt man **55** mit Pyrrolidin, so erhält man in 80% Ausbeute **66** (spektroskopische Daten siehe Tabelle 5).



Die weitere Umsetzung von **66** zum entsprechenden Tetrazocin **67** gelingt mit der bisher verwendeten Eintopfmethode (tert-Butylhypochlorit / Kalium-tert-butylalkoholat) nicht, man isoliert wieder das Edukt.

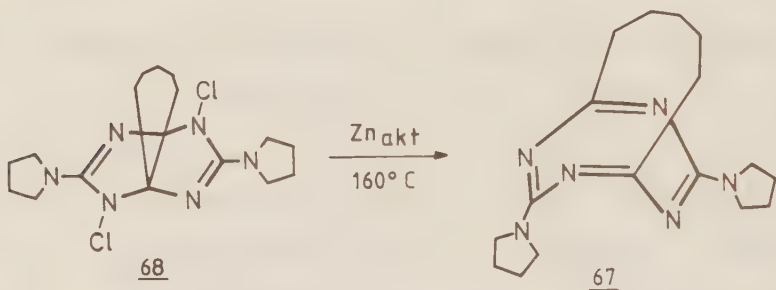
Tabelle 5: Spektroskopische Daten von 66

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{COOH}$) $\delta(\text{ppm})$		$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{COOH}$) $\delta(\text{ppm})$
1.63 (m; 6H; $(-\text{CH}_2-)_5$)		24.10 (m; $(-\text{CH}_2-)_5$)
2.13 (m; 12H; $(-\text{CH}_2-)_5$, Py)		25.44 (m; Py)
3.50 (m; 8H; Py)		30.05 ($(-\text{CH}_2-)_5$)
7.43 (s; 2H; NH)		35.80
IR (KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$		48.64 (t; Py)
3150, 2925, 1605		86.96 (s; C-3a/6a)
		153.44 (s; C-Py)
m/e	316 (M, 100%), 287 (10%), 274 (38%), 245 (18%), 219 (18%), 203 (21%)	

Ein Ausweg bietet sich in einer zweistufigen Synthese über die Dichlorverbindung **68** an. Versetzt man eine Suspension von **66** in Methylenchlorid unter Lichtausschluß mit zwei Äquivalenten tert-Butylhypochlorit, so läßt sich aus der nunmehr klaren Lösung nach wenigen Minuten eine farblose Kristallmasse isolieren. Aufgrund der extremen Feuchtigkeitsempfindlichkeit konnten von der Verbindung keine spektroskopischen Daten erhalten werden, jedoch kann angenommen werden, daß es sich um die Dichlorverbindung **68** handelt. Die Chlorabspaltung aus **68** wurde mit mehreren Methoden

versucht:

- 1) Umsetzung mit Naphthalinnatrium bei -78°C
 - 2) Umsetzung mit aktiviertem Zink⁶⁴ in siedendem Methylenchlorid
 - 3) Zusammenschmelzen mit aktiviertem Zink⁶⁴ bei 160°C .
- Nur Methode 3) war erfolgreich. Sie lieferte **67** in einer heftigen Reaktion in 73% Ausbeute.



Das als hellbraunes Öl anfallende Tetrazocin **67** (spektroskopische Daten siehe Tabelle 6) läßt sich weder durch Destillation noch durch Umlösen weiter reinigen. Alle spektroskopischen Daten sind jedoch identisch mit jenen, die man erhält, wenn das Tetrazocin **56** mit Pyrrolidin erhitzt wird. Das Gemisch der Tetrazocine **69** und **67** kann durch Kugelrohrdestillation aufgetrennt werden.

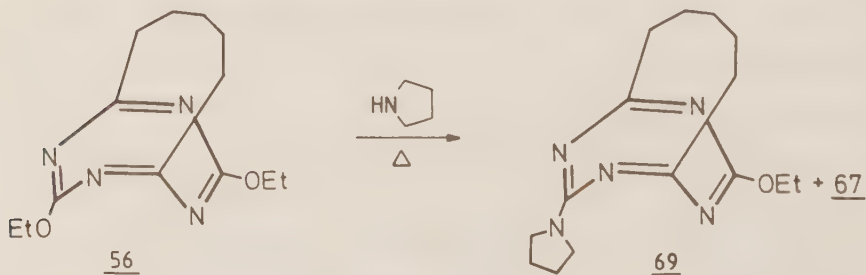


Tabelle 6: Spektroskopische Daten von 67

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$		$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$	
1.98	(m; 14H; $(-\text{CH}_2-)_5, \text{Py}$)	24.50	(m; $(-\text{CH}_2-)_5$)
2.37	(m; 4H; $(-\text{CH}_2-)_5$)	25.50	(m; Py)
3.30	(m; 8H; Py)	28.90	(m; $(-\text{CH}_2-)_5$)
IR (Nujol) $\nu(\text{cm}^{-1})$		39.32	(m; $(-\text{CH}_2-)_5$)
2931, 2871, 1594		46.68	(t; Py)
		156.89	(s; C-4/8)
		176.92	(s; C-Py)
m/e	314 (M, 14%), 273 (9%), 250 (32%), 245 (20%) 245 (20%), 194 (100%), 179 (35%), 166 (38%)		

1.3. Einfluß von Versuchsbedingungen und Oxidationsmitteln auf die Synthese von Tetraazasemibullvalenen oder Tetrazocinen

1.3.1. Synthese der Dichlorverbindung 71

Die Frage, ob die Reaktionstemperatur, das Lösungsmittel oder die Wahl des Oxidationsmittels die Bildung eines überbrückten Tetrazocins bzw. Semibullvalens steuern können, sollte am Beispiel des mit einer Tetramethylenbrücke versehenen Imidazoimidazols 70 untersucht werden. Da Methylenchlorid für Umsetzungen bei tiefer Temperatur ein ungeeignetes Lösungsmittel ist, andererseits aber die Umsetzung von 70 mit tert-Butylhypochlorit/Kalium-tert-butylalkoholat in Tetrahydrofuran nicht möglich ist, mußte erneut wie bei 67 der Umweg über die Dichlorverbindung 71

versucht werden. Dazu wird das durch Schmelzalkylierung des entsprechenden Glycolurils⁵⁸ erhaltene Imidazoimidazol **70** in Methylenchlorid suspendiert und bei Raumtemperatur mit zwei Äquivalenten tert-Butylhypochlorit versetzt. Das aus der klaren Lösung erhaltene Rohprodukt liefert nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petrolether rechteckige, leicht gelbliche Kristalle in 96% Ausbeute (spektroskopische Daten von **71** siehe Tabelle 7).

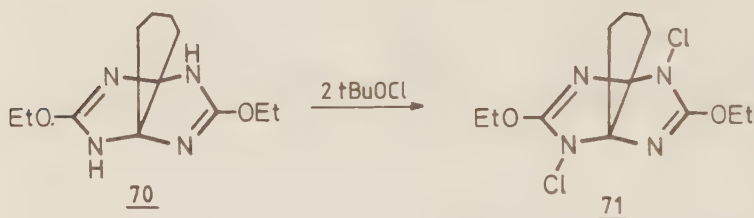


Tabelle 7: Spektroskopische Daten von **71**

¹ H-NMR (CDCl ₃) δ(ppm)		¹³ C-NMR (CDCl ₃) δ(ppm)	
1.40	(t; 6H; OCH ₂ CH ₃)	14.15	(q; OCH ₂ CH ₃)
1.63	(m; 8H; (-CH ₂ -) ₄)	20.26	(m; (-CH ₂ -) ₄)
1.93		31,32	(m; (-CH ₂ -) ₄)
4.26	(q; 4H; OCH ₂ CH ₃)	66.64	(t; (OCH ₂ CH ₃))
IR(KBr) ν(cm ⁻¹)		89.32	(s; C-3a/6a)
2930, 1620		162.07	(s; C-2/5)
m/e	322 (M+1, 50%), 285 (32%), 250 (38%), 178 (18%), 152 (30%), 109 (100%)		

1.3.1.1. Röntgenstrukturanalyse* von 71

Die Elementarzelle von 71 gehört dem rhombischen System an.

Gitterkonstanten

Raumgruppe Pna2;

$$a = 9.942(4) \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ$$

$$b = 11.286(2) \text{ \AA}$$

$$c = 13.411(2) \text{ \AA}$$

Die Elementarzelle enthält 4 Moleküle. Die Struktur, die nahezu C_2 -Punktsymmetrie besitzt, wurde bis zu einem R-Wert von 3,3% verfeinert. Die Numerierung sowie die Bindungsverhältnisse der Atome sind Abbildung 8, die Ortsparameter der Atome Tabelle 8 (siehe Anhang) zu entnehmen.

Abbildung 8: Bindungsverhältnisse von 71

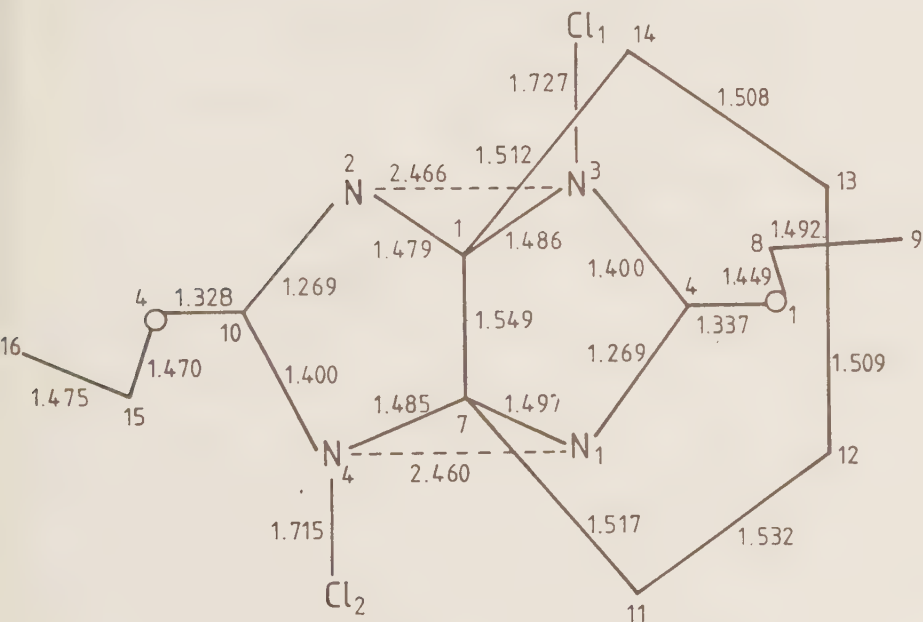
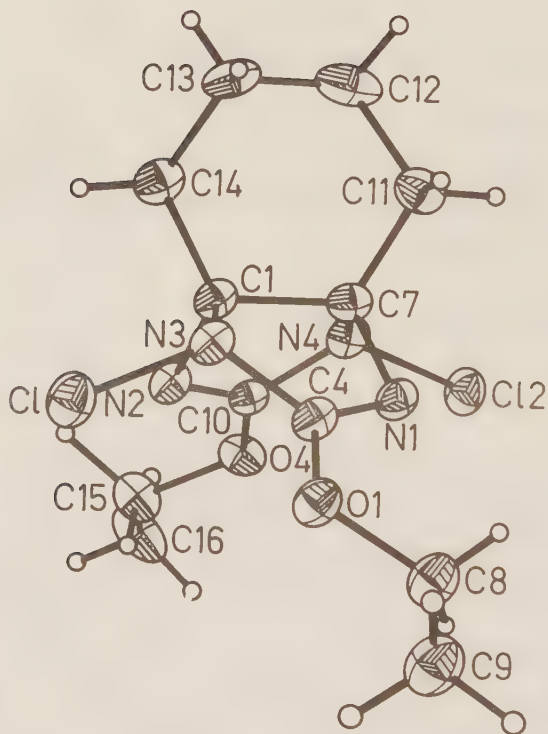


Abbildung 9: ORTEP-Darstellung von 71



Die Röntgen-Kristallstrukturanalyse von **71**, das auch als ein Tetraazapropellan angesehen werden kann, zeigt, daß das Molekül gewinkelt ist und die N-Atome pyramidalisiert sind (die Winkelsumme an N-3 beträgt 337.6° , an N-4 339.7°). Der überbrückende Sechsring liegt in der Twist-Konformation vor. Der Abstand zwischen den nichtbindenden N-Atomen (N2-N3 und N1-N4) ist mit $2.46 \text{ \AA}$ relativ groß. Die Bildung eines Tetraazasemibullvalens, das eine N-N-Bindungslänge von ca. $1.50 \text{ \AA}$ besitzen müßte (vergleichbare Diaziridine besitzen N-N-Bindungslängen zwischen $1.45 \text{ \AA}^{65}$ und $1.60 \text{ \AA}^{66}$) kann danach nur unter Verzerrung des Molekülskeletts stattfinden. Der Abstand der Brückenkopf-C-Atome C-3a-6a ist mit $1.549 \text{ \AA}$ viel kleiner als der Abstand der nichtbindenden Brückenkopf-C-Atome in **56** ($2.780 \text{ \AA}$) und liegt damit im Bereich des Bindungsabstandes C-1-C-5 in einem Semibullvalen ($1.58 \text{ \AA}^{17}$).

1.3.2. Reaktionen von **71**

Um den Einfluß der Temperatur auf das Reaktionsgeschehen zu untersuchen, wird eine Lösung von **71** in wasserfreiem Tetrahydrofuran auf -78°C gekühlt. Zu dieser Lösung läßt man innerhalb von einer Stunde eine Lösung von zwei Äquivalenten frisch bereitetem Naphthalinnatrium in Tetrahydrofuran tropfen. Die Entfärbung der grünen Naphthalinnatrium-Lösung an der Eintropfstelle läßt eine Reaktion erkennen. Das nach der Aufarbeitung erhaltene braune Öl erwies sich jedoch aufgrund seiner spektroskopischen Daten (siehe Tabelle 9) erneut als **72**.

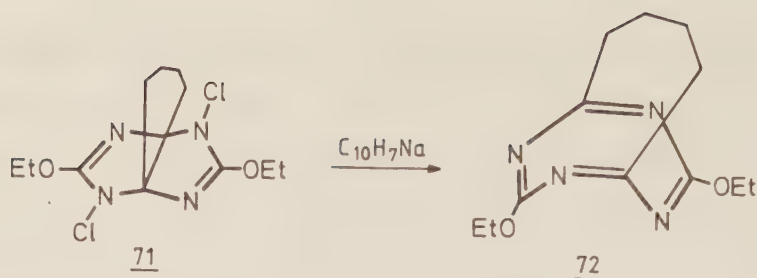


Tabelle 9: Spektroskopische Daten von 72

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$
1.40 (t; 6H; OCH_2CH_3)	14.30 (q; OCH_2CH_3)
2.21 (mc; 8H; $(-\text{CH}_2-)_4$)	28.77 (m; $(-\text{CH}_2-)_4$)
2.43	39.25
4.28 (q; 4H; OCH_2CH_3)	64.94 (t; OCH_2CH_3)
IR (KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$	158.47 (s; C-4/8)
2960, 1610	178.83 (s; C-2/6)

Das auch mit der üblichen Eintropfmethode (tert-Butylhypochlorit/Kalium-tert-butylalkoholat) synthetisierbare **72**¹⁶ zeigt ebenso wie **56** durch das Auftreten von nur zwei Signalen im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bei 158.47 ppm und 178.83 ppm, daß auch durch Reaktion bei tiefen Temperaturen keine Semibullvalene isoliert werden können.

Zwei weitere Enthalogenisierungsmethoden für **71**

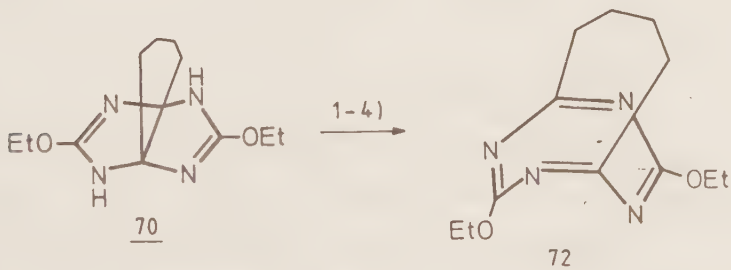
- Umsetzung mit zwei Äquivalenten Kalium-tert-butylalkoholat in Tetrahydrofuran bei -78°C und
- Zusammenschmelzen mit aktiviertem Zink⁶⁴ bei 160°C

liefern, wie erwartet, ebenfalls 72. Wie im Falle von 56 kann 72 nicht durch Kugelrohrdestillation gereinigt werden, da auch hier eine Ringabschnürung wie bei 56/58 stattfindet¹⁶. Die gleiche Reinigungsmethode wie bei 56 führt auch bei 72 zum Erfolg, jedoch erwiesen sich die erhaltenen farblosen Kristalle vom Schmelzpunkt 50-52°C als ungeeignet für eine Röntgenstrukturanalyse.

1.3.3. Variation von Oxidationsmitteln

Obwohl aufgrund der vorausgegangenen Versuche nicht mehr damit gerechnet werden konnte, durch Oxidation von 70 ein Tetraazasemibullvalen zu erhalten, wurden dennoch nachfolgende Verfahren versucht, 70 zu oxidieren:

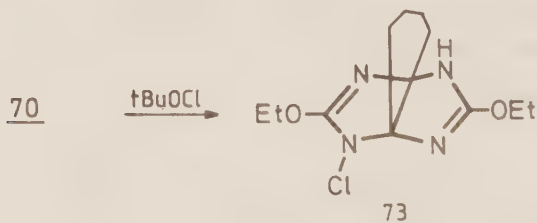
- 1) $t\text{-BuOCl/KOtBu/CH}_2\text{Cl}_2/-20^\circ\text{C}$
- 2) $2 \text{ KOtBu}/2 \text{ I}_2/\text{THF}/\Delta$
- 3) $2 \text{ NaH}/2 \text{ I}_2/\text{THF}/\Delta$
- 4) $\text{NBS/AIBN/CCl}_4/\Delta$



sowohl was Reinheit des Produkts als auch die Ausbeute angeht, die Methode der Wahl darstellt. Methode 2) liefert zwar ebenfalls Tetrazocine in großer Reinheit, jedoch muß hier in großer Verdünnung gearbeitet werden, um zu verhindern, daß die gebildeten, schwerlöslichen Dianionensalze (siehe Kapitel 2) aus der Lösung ausfallen und sich damit der Oxidation mit Iod entziehen.

1.3.4. NMR-Versuch

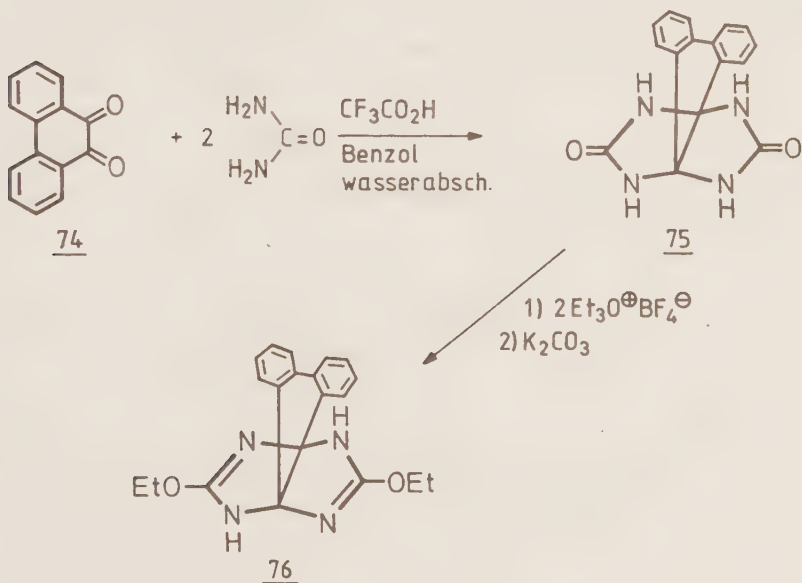
NMR-spektroskopisch sollte untersucht werden, ob unter Umständen bei tiefen Temperaturen intermediär instabile Tetraaza-semibullvalene entstehen. Dazu wurde durch Monochlorierung von **70** in Methylenchlorid **73** hergestellt. Die äußerst hydrolyseempfind-



liche Verbindung **73** wurde im NMR-Röhrchen in Deuterotetrahydrofuran gelöst und die Lösung im NMR-Gerät auf -70°C abgekühlt. Nach der Aufnahme eines ^{13}C -NMR-Spektrums wurde Kalium-tert-butylalkoholat zugesetzt. Das dabei aufgenommene ^{13}C -NMR-Spektrum zeigte ein schlagartiges Verschwinden der Signale des Ausgangsprodukts und das Auftreten der Signale von **72**, ohne daß dabei neue Signale (die einem Tetraazasemibullvalen zugeordnet werden könnten) beobachtet wurden.

1.3.5. Synthese und Umsetzung eines weiteren, mit einer Tetramethylenbrücke versehenen Glycolurils

Als weiteres Ausgangsprodukt für die Synthese von überbrückten Imidazo[5,4-d]imidazolen bietet sich das Phenanthrenchinon **74** an, das wegen seiner Größe und geringen Möglichkeit zur Verzerrung seines Molekülgerüsts als besonders geeignet erscheint. Führt man die Kondensation von **74** mit Harnstoff in Benzol am Wasserabscheider mit Trifluoressigsäure durch (analog der Kondensation von Benzil und Harnstoff⁶⁷), so isoliert man in 96% Ausbeute das Glycoluril **75**⁶⁸, das sich in allerdings

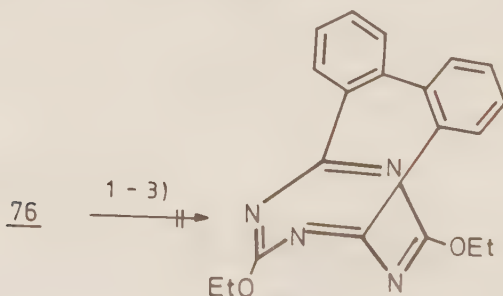


schlechter Ausbeute (10%) mit dem üblichen Schmelzalkylierungsverfahren in das sehr schwerlösliche Imidazo[5,4-d]imidazol **76** überführen läßt (spektroskopische Daten siehe Tabelle 9).

Tabelle 9: Spektroskopische Daten von 76

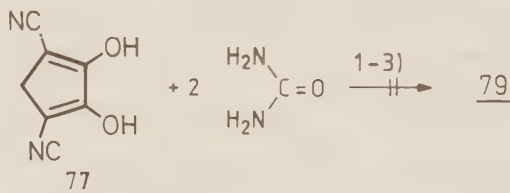
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_6\text{-DMSO}$) $\delta(\text{ppm})$	m/e
1.30 (t; 6H; OCH_2CH_3)	348 (M, 100%), 319 (10%), 276 (28%),
4.06 (q; 4H; OCH_2CH_3)	261 (15%), 248 (30%), 233(25%)
7.30 (mc; 8H; arom. H)	205 (40%)
IR (KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$	3180, 1700, 1628

Alle folgenden Versuche, 76 mit 1) t-BuOCl/KOtBu/ CH_2Cl_2 2) 2 KOtBu/2 I_2 /THF/ Δ 3) 2 t-BuOCl/ NaNa^+ /THF/ -78°C zu einem Tetrazocin oder Semibullvalen umzusetzen, scheiterten. In allen Fällen konnte jeweils nur 76 zurückgewonnen werden.



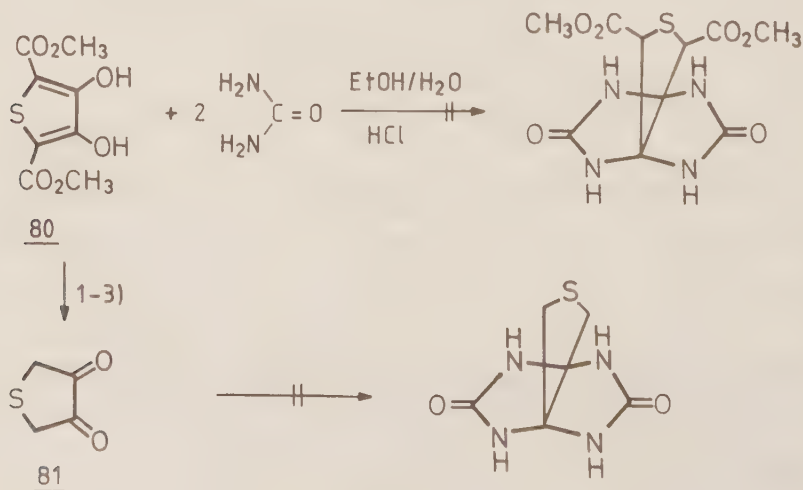
Da in der Reihe der mit einer Tetramethylenbrücke versehenen Imidazo[5,4-d]imidazole die Oxidation nicht zu Tetraazasemibullvalenen führte, sollte eine weitere Verkürzung der Brücke versucht werden. Den Anfang dazu stellt die Synthese eines bisher noch nicht bekannten trimethylenüberbrückten Glycolurils dar.

Wasser/HCl (pH 3)/Δ 2) Benzol/Trifluoressigsäure/Wasserabscheider/Δ 3) Toluol/Tetrafluorborsäure/Wasserabscheider/Δ lieferte im Falle von 1) und 2) Ausgangsprodukte, bei 3) Zersetzungsprodukte.



1.4.1.2. Kondensationsversuche von 3,4-Dioxothiophendicarbon-säuredimethylester (80) und 3,4-Dioxothiophen (81) mit Harnstoff

80, das durch Kondensation von Thiodiglycolsäureester und Oxalester erhältlich ist⁷¹, reagiert nicht mit Harnstoff (Ethanol/Wasser/Salzsäure (pH 5)). Schärfere Reaktionsbedingungen (siehe Kapitel 1.4.1.1) führen zu Verseifung und Decarboxylierung von 80. Das entstandene Dion 81⁷² reagiert in der Folge nicht mehr.



1.4.1.3. Kondensation von Cyclopentan-1,2-dion mit Harnstoff

Da alle Versuche scheiterten, substituierte Cyclopentan-1,2-dione mit Harnstoff umzusetzen, blieb als letzter Ausweg die Kondensation von Cyclopentan-1,2-dion. Cyclopentan-1,2-dion⁷³, das nach seiner Synthese durch Destillation gereinigt wird, kann nur in Lösung bei tiefen Temperaturen unersetzt aufbewahrt werden. Läßt man eine Lösung von Cyclopentan-1,2-dion und Harnstoff in ethanolischer Salzsäure (pH 2) mehrere Tage stehen, so bildet sich aus der dunkelgefärbten Lösung ein farbloser Niederschlag, der sich aber aufgrund seiner spektroskopischen Daten (siehe Tabelle 10) als das Monokondensationsprodukt **82** erwies.

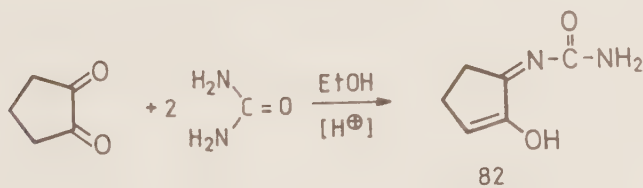
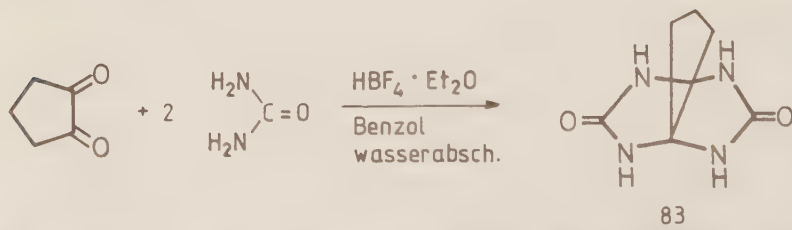


Tabelle 10: Spektroskopische Daten von **82**

¹ H-NMR (D ₆ -DMSO) δ(ppm)	IR (KBr) ν (cm ⁻¹)	m/e
2.33 (mc; 4H; -CH ₂ -)	3414	140 (M, 30%)
2.53	3339	123 (10%)
6.16 (sb; 2H; NH ₂)	2930	97 (100%)
7,36 (t; 1H; vinyl. H)	1690	69 (72%)
8.00 (s; 1H; OH)	1636	54 (35%)

Das IR-Spektrum zeigt Banden bei 3339 und 3414 cm^{-1} , die einer primären Aminogruppe zugeordnet werden können, die Bande einer Carbonylgruppe ($\nu_{\text{C=O}} = 1690 \text{ cm}^{-1}$) sowie bei 1636 cm^{-1} eine Bande, die einer C=C-Doppelbindung zugeordnet werden kann. Der Strukturvorschlag wird auch durch das ^1H -NMR-Spektrum gestützt, in dem neben dem verbreiterten Singulett der H-Atome der Aminogruppe bei 6.16 ppm und dem Signal des vinyllischen H-Atoms (7.36 ppm) auch das Singulett der OH-Gruppe auftritt.

In der Folge wurden zahlreiche Kondensationsversuche durchgeführt, um doch noch das gewünschte Glycoluril zu erhalten. Da drastischere Reaktionsbedingungen, 1) Toluol/Wasserabscheider/Trifluoressigsäure/ Δ 2) Toluol/Wasserabscheider/Zinkacetylacetonat/ Δ 3) Toluol/Wasserabscheider/Bortrifluorid-Etherat/ Δ stets nur zu Zersetzungen führten, wurde die Kondensation unter milderen Bedingungen versucht. Während die Kondensation in Benzol am Wasserabscheider mit p-Toluolsulfonsäure als Katalysator noch erfolglos blieb, gelang sie mit etherischer Tetrafluorborsäure als Katalysator.



Das Glycoluril **83**, das bei den ersten Versuchen als dunkles, stark verunreinigtes, sehr schwer lösliches Pulver anfiel, konnte nach Optimierung der Synthesebedingungen als fast farbloses Pulver in 26% Ausbeute gewonnen werden (spektroskopische Daten von **83** siehe Tabelle 11).

Tabelle 11: Spektroskopische Daten von 83

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_6\text{-DMSO}$) $\delta(\text{ppm})$	IR (KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$
1.83 (mc; 6H; $(-\text{CH}_2-)_3$)	3220, 2955, 1680
7.20 (sb; 4H; NH)	

1.4.2. Alkylierung von 83 und anschließende Oxidation von 84

Alkyliert man 83 nach der üblichen Schmelzalkylierungsmethode, so erhält man das Imidazo[5,4-d]imidazol 84 in Form von farblosen Nadeln in einer Ausbeute von 50% (spektroskopische Daten siehe Tabelle 12). Die weitere Umsetzung mit tert-Butylhypochlorit/Kalium-tert-butylalkoholat liefert jedoch überraschenderweise nicht ein Tetraazasemibullvalen, sondern erneut ein Tetrazocin 85, wie die spektroskopischen Daten (siehe Tabelle 12) beweisen. 85, das als braunes Öl anfällt, kann im Gegensatz zu 56 und 72 durch Kugelrohrdestillation ($160^\circ\text{C}/0.1$ Torr) gereinigt werden. Alle Versuche, aus dem farblosen Öl eine kristalline Verbindung zu erhalten, blieben erfolglos.

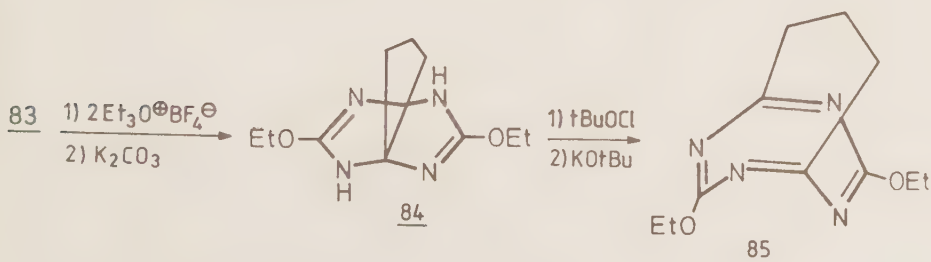
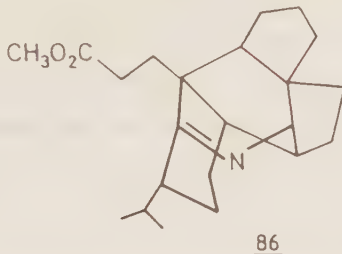


Tabelle 12: Spektroskopische Daten von 84 und 85

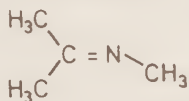
Verb.	84	85
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$	1.30 (t; 6H; OCH_2CH_3) 1.86 (mc; 6H; $(-\text{CH}_2-)_3$) 4.16 (q; 4H; OCH_2CH_3) 5.16 (sb; 2H; NH)	1.42 (t; 6H; OCH_2CH_3) 2.26 (mc; 6H; $(-\text{CH}_2-)_3$) 2.80 4.46 (q; 4H; OCH_2CH_3)
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$	13.39 (q; OCH_2CH_3) 24.96 (m; $(-\text{CH}_2-)_3$) 39.98 74.97 (t; OCH_2CH_3) 91.08 (s; C-3a/6a) 164.35 (s; C-OEt)	14.27 (q; OCH_2CH_3) 23.00 (m; $(-\text{CH}_2-)_3$) 37.54 64.14 (t; OCH_2CH_3) 171.98 (s; C-4/8) 182.38 (s; C-OEt)
IR (KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$	3156, 2973, 1616	2934, 1560
m/e	239 (M^+ , 10%), 238 (62%) 209 (40%), 184 (m^* , 10%) 182 (100%), 164 (28%), 158 (m^* , <5%), 139 (42%)	238 (M^{+2} , 10%), 236 (M, 20%) 221 (12%), 196 (50%), 192 (65%), 183 (100%) 155 (28%), 139 (40%)

Die starke Tieffeldverschiebung der Signale der Brückenkopf-C-Atome im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 91,08 ppm bei 84 auf 171,98 ppm in 85 zeigt wie bei 56 und 72, daß die Brückenkopf-C-Atome sp^2 -hybridisiert sind und damit kein Semibullvalen entstanden sein kann. Das ist umso erstaunlicher, als es sich bei 85 um ein Derivat des Bicyclo[3.3.3]undec-1-ens handelt, das zwar der

Klasse der "isolierbaren" Brückenkopf-Olefine^{74,75} zugerechnet wird, aber neben dem 2-Azabicyclo[3.3.1]nonen⁷⁶ **86** das einzige bisher isolierte "Anti-Bredt"-Brückenkopf-Imin ist⁷⁷.



Die sehr starke Verzerrung des Molekülgerüsts von **85** läßt sich aus dem IR-Spektrum ersehen. Während das Signal der C=N-Streckschwingung bei "normalen" Iminen wie z.B. **87**⁷⁸, bei 1669 cm⁻¹ erscheint, ist es bei **56** und **72** bereits deutlich zu niederen



Frequenzen ($\nu_{\text{CN}} = 1614$ bzw. 1610 cm^{-1}) verschoben. Das wurde auch im 4-Azahomoadamant-3-en **88** ($\nu_{\text{CN}} = 1600 \text{ cm}^{-1}$) aufgrund der Verdrehung der C=N-Bindung beobachtet. Der Wert von 1560 cm^{-1} der



C=N-Streckschwingung in **85** macht deutlich, daß es sich bei **85** um ein gespanntes Molekül handeln muß.

Eine nochmals erhöhte Spannung gegenüber **85** sollte durch Benzannellierung des Fünfrings zu erreichen sein, in dem eine starke Verzerrung des Fünfringes unterbunden ist. Als Ausgangs-

material hierfür bietet sich Acenaphthenchinon an.

1.4.3. Kondensation von Acenaphthenchinon mit Harnstoff

Die Kondensation von Acenaphthenchinon mit Harnstoff in Benzol am Wasserabscheider mit Trifluoressigsäure als Katalysator gelingt in 57% Ausbeute und liefert nach dem Umkristallisieren aus Dimethylformamid das farblose, sehr schwerlösliche und hochschmelzende Glycoluril **89** (spektroskopische Daten siehe Tabelle 13).

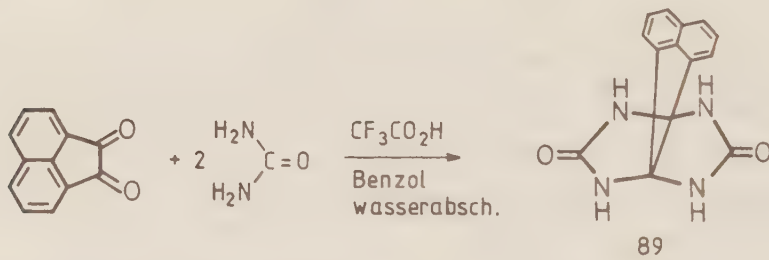


Tabelle 13: Spektroskopische Daten von **89**

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$) $\delta(\text{ppm})$	IR (KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$
7.63 (mc; 6H; arom.H)	3230, 1710, 1683
7.91 (sb; 4H; NH)	

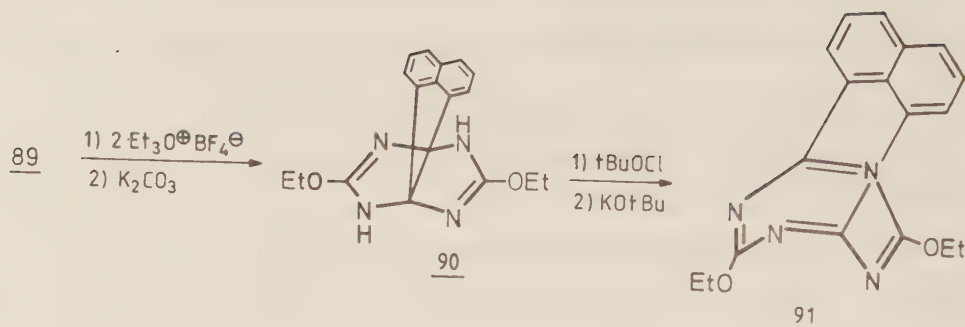
1.4.4. Alkylierung von **89** und anschließende Oxidation von **90**

Die Schmelzalkylierung von **89** ergibt das Imidazo[5,4-d]-imidazol **90** in 37% Ausbeute (spektroskopische Daten siehe Tabelle 14). Die anschließende Umsetzung mit tert-Butylhypochlorit/-Kalium-tert-butylalkoholat, die wegen der Schwerlöslichkeit von **90** in sehr verdünnter Lösung stattfinden muß, führt zu einem

gelblichen Öl, das sich nicht unzersetzt destillieren läßt. Nach mehrmaligem Umlosen aus Cyclohexan wurden nach langsamen Abkühlen der heißen Lösung gelbliche, igelförmig kristallisierende Nadelchen **91** vom Schmelzpunkt 78°C isoliert (spektroskopische Daten siehe Tabelle 14).

Tabelle 14: Spektroskopische Daten von **90** und **91**

Verb	90	91
¹ H-NMR (CDCl ₃) δ(ppm)	1.13 (t; 6H; OCH ₂ CH ₃) 4.10 (q; 4H; OCH ₂ CH ₃) 7.47 (mc; 6H; arom. H)	1.36 (t; 6H; OCH ₂ CH ₃) 4.40 (q; 4H; OCH ₂ CH ₃) 7.40 (mc; 6H; arom. H) 7.80
¹³ C-NMR δ(ppm)	14.08 (q; OCH ₂ CH ₃) 69.33 (q; OCH ₂ CH ₃) 93.71 (s; C-3a/6a)	14.29 (q; OCH ₂ CH ₃) 64.27 (t; OCH ₂ CH ₃) 125.64
90 (D ₆ -DMSO)	120.20	126.18
91 (CDCl ₃)	126.03	128.82 (m; arom. C)
	129.00 (m; arom. C)	132.39
	134.15	132.79
	136.12	134.73
	139.21	171.89 (s; C-4/8)
	164.22 (s; C-OEt)	179.81 (s; C-OEt)
IR (KBr) ν(cm ⁻¹)	3250, 1726, 1684, 1605	1714, 1676, 1552
m/e	322 (M;18%), 294 (10%) 266 (48%), 222 (25%) 181 (20%), 153 (100%)	320 (M;20%), 294 (18%) 248 (30%), 197 (11%) 179 (17%), 149 (10%)

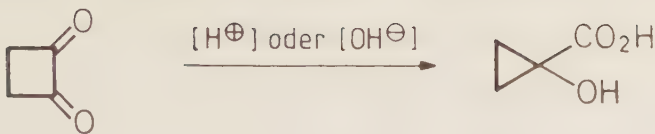


Speziell das ^{13}C -NMR-Spektrum macht deutlich, daß 91 erneut ein Tetrazocin ist. Statt des für ein Semibullvalen erwarteten Singulets der Brückenkopf C-Atome bei etwa 90 ppm taucht wieder das typische Signal der vinyllischen Brückenkopf-C-Atome bei 171,89 ppm auf. Daß aber das Molekülskelett gegenüber 85 nochmals geringfügig stärker verzerrt ist, ersieht man aus dem IR-Spektrum. Die $\text{C}=\text{N}$ -Streckschwingung ist um weitere 8 cm^{-1} von 1560 cm^{-1} in 85 auf 1552 cm^{-1} zu niedrigeren Frequenzen verschoben.

1.5. Versuche zur Darstellung von Imidazo[5,4-d]imidazolen, die mit einer Dimethylenbrücke überbrückt sind

1.5.1. Kondensationsversuche zur Synthese eines Glycolurils mit einer Dimethylenbrücke

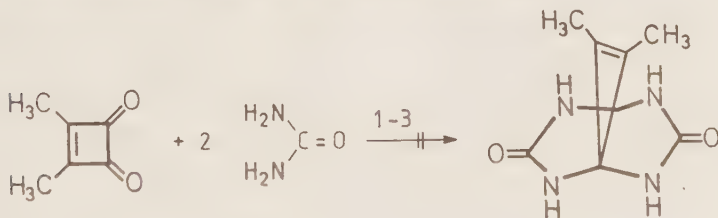
Cyclobutan-1,2-dion ist äußerst zersetzlich und instabil gegenüber Säuren und Basen. Es reagiert bereits mit Spuren von Wasser und bildet unter Ringverengung 1-Hydroxycyclopropancarbonsäure^{79,80}.



Da aber die Kondensation mit Harnstoff unter diesen Bedingungen ausgeführt wird, mußte auf ein anderes Cyclobutandion ausgewichen werden.

1.5.1.1. Kondensationsversuche mit 1,2-Dimethylcyclobuten-3,4-dion

1,2-Dimethylcyclobuten-3,4-dion⁸¹ wurde unter den Kondensationsbedingungen 1) Ethanol/Salzsäure (pH 1)/Δ 2) Benzol/Wasserabscheider/Tetrafluorborsäure/Δ 3) Benzol/Wasserabscheider/Trifluoressigsäure/Δ mit Harnstoff umgesetzt.



Während mit Methode 1) und 2) keine Umsetzung stattfand, bildeten sich unter den Bedingungen von 3) nur teerige Zersetzungsprodukte.

1.5.1.2. Kondensation mit Benzocyclobutendion

Als weiteres 1,2-Diketon der Vierringreihe bietet sich das leicht zugängliche Benzocyclobutendion⁸² an. Bei der Kondensation mit Harnstoff (Benzol, Wasserabscheider, Trifluoressigsäure als

Katalysator) bildet sich am Kolbenboden langsam eine zweite Phase aus, die beim Abkühlen der Benzollösung erstarrt. Nach Aufarbeitung wurde ein gelbliches Pulver **92** vom Schmelzpunkt 238°C in 34% Ausbeute isoliert. Die von **92** erhaltenen spektroskopischen Daten (siehe Tabelle 15) schlossen jedoch ebenso wie die Elementaranalyse die Bildung des gewünschten Glycolurils **93** aus.

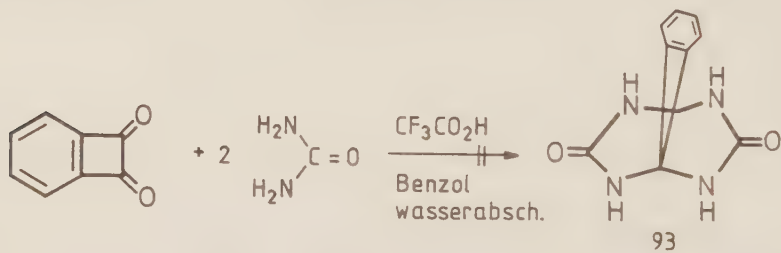


Tabelle 15: Spektroskopische Daten von **92**

¹ H-NMR (D ₆ -DMSO) δ(ppm)	IR (KBr) ν(cm ⁻¹)
3.16 (sb; 1H; NH)	3392, 3120, 2950,
3.50 (sb; 2H; NH ₂)	1695, 1616
6.00 (sb; 1H; OH)	
7.36 (m; 4H; arom. H)	

Wäre **93** entstanden, würde man im ¹H-NMR-Spektrum nur das Multiplett der aromatischen H-Atome und ein verbreitertes Singulett, das den NH-Protonen zuzuordnen wäre, erwarten. Da andererseits aus dem IR-Spektrum auf das Vorhandensein einer C=O-Gruppe (1616 cm⁻¹) geschlossen werden konnte, wurde versucht, **92** durch Schmelzalkylierung in eine leichter lösliche und unter Umständen

besser identifizierbare Verbindung zu überführen. Durch Umkristallisieren aus Acetonitril wurden aus dem nach der Schmelzalkylierung erhaltenen Rohprodukt farblose, rechteckige Kristalle **94** (Schmelzpunkt 218-219°C) in 36% Ausbeute erhalten. Da jedoch aufgrund der analytischen und spektroskopischen Daten (siehe Tabelle 16) keine eindeutige Strukturzuordnung getroffen werden konnte, wurde eine Röntgen-Kristallstrukturanalyse angefertigt. Als überraschendes Ergebnis kam dabei heraus, daß es sich um 2-Amino-4-(2-carboxyphenyl)-6-ethoxy-s-triazin (**94**) handelt. Bei der Kondensation war also zunächst 4-Amino-6-(2-carboxyphenyl)-s-triazin-2-on (**92**) entstanden.

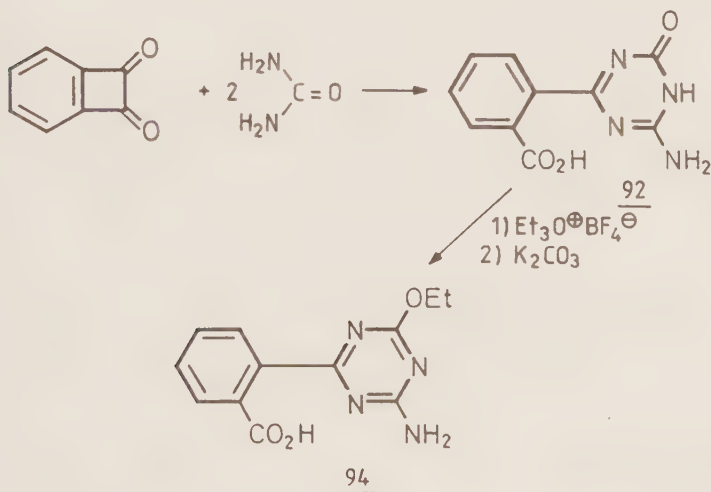


Tabelle 16: Spektroskopische Daten von 94

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$	$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{D}_6\text{-DMSO}$) $\delta(\text{ppm})$
1.30 (t; 3H, OCH_2CH_3)	14.36 (q; OCH_2CH_3)
3.33 (sb; 2H; NH_2)	62.37 (t; OCH_2CH_3)
4.30 (q; 2H; OCH_2CH_3)	123.73
7.35-	128.33
7.75 (m; 5H; arom. H + CO_2H)	129.09
IR (KBr) $\mu(\text{cm}^{-1})$	130.03 (m; C-Benzolring)
3333, 3213, 2927, 1700, 1641	134.15
m/e	136.79
260 (M, 38%), 243 (10%), 231 (18%)	168.35
216 (80%), 198 (20%), 172 (55%),	169.83 (s; C-Pyrimidin)
130 (60%), 69 (100%)	170.10
	174.22 (s; CO_2H)

1.5.1.3. Röntgen-Kristallstrukturanalyse* von 94

Die Elementarzelle von 94 gehört dem rhombischen System an.

Gitterkonstanten

a= 8.261(4) Å

b= 11.759(3) Å

c= 12.876(3) Å

Raumgruppe P 2₁2₁2₁

a= 89.99(1)

β= 90.01(7)

γ= 90.03(9)

* Prof. H. Nöth und S. Böck

Die Elementarzelle enthält 4 Moleküle. Die Strukturverfeinerung erfolgte bis zu einem R-Wert von 3.74%. Die Bindungsverhältnisse und Numerierung der Atome sind Abbildung 10, die Ortsparameter der Atome Tabelle 17 (siehe Anhang) zu entnehmen.

Abbildung 10: Bindungslängen in 94

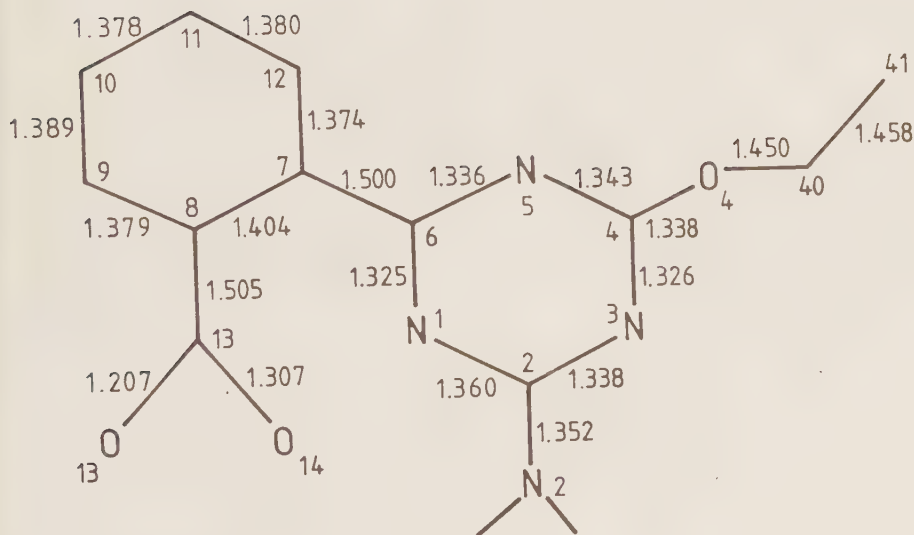
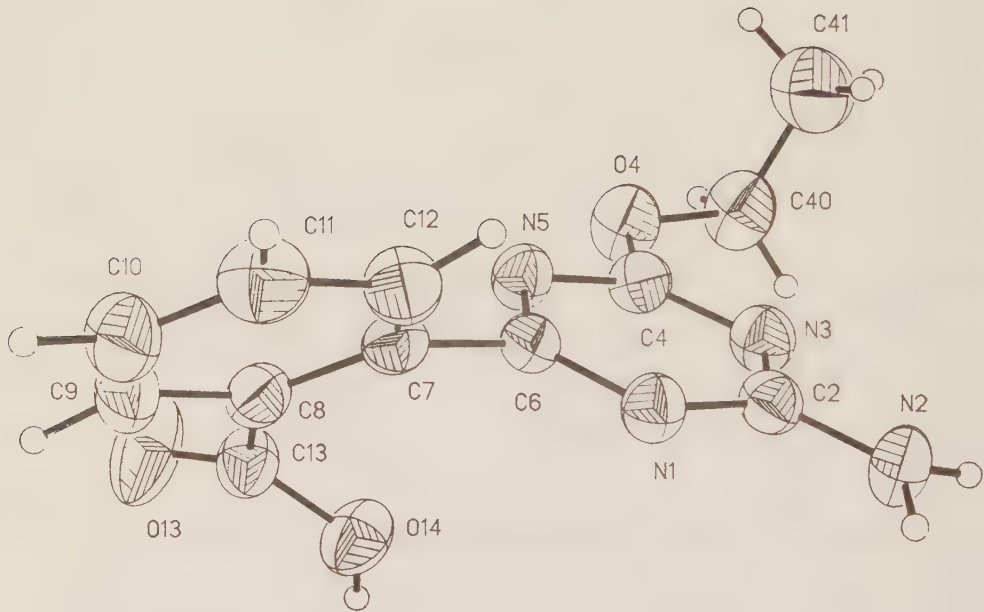


Abbildung 11: ORTEP-Darstellung von 94

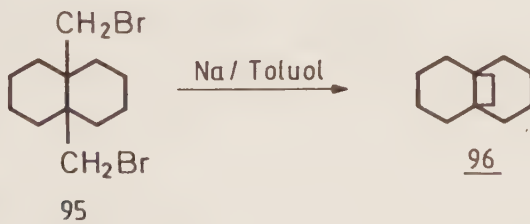


Aus der ORTEP-Darstellung von **94** ist zu ersehen, daß der Pyrimidinring und der Benzolring wie erwartet zueinander senkrecht stehen. Ansonsten weist die Struktur keine Besonderheiten auf.

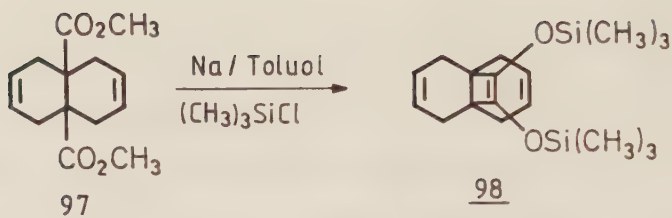
Da es, wie die vorausgegangenen Versuche gezeigt haben, nicht möglich ist, Glycolurile, die mit einer Dimethyleneinheit über den Positionen 3a/6a überbrückt sind, durch direkte Kondensation von Cyclobutan-1,2-dionen mit Harnstoff zu erhalten, mußte ein anderer Syntheseweg beschritten werden. Eine Möglichkeit dazu besteht in einer nachträglichen, intramolekularen Cyclisierung von geeignet substituierten Imidazo[5,4-d]imidazolen.

1.5.2. Versuche zur intramolekularen Cyclisierung von Imidazo[5,4-d]imidazolen

In der Literatur sind mehrere Beispiele für die Bildung eines Vierringes durch intramolekulare Cyclisierung bekannt. So erhielt D. Ginsburg⁸³ aus der Dibromverbindung **95** durch Umsetzung mit einer Natriumsuspension in siedendem Toluol das Propellan **96**.



Auch aus dem Diester **97** konnte durch eine modifizierte Acyloinkondensation das Cyclisierungsprodukt **98** in guten Ausbeuten synthetisiert werden⁸⁴.



1.5.2.1. Synthese des 3a,6a-Bis(brommethyl)2,5-diethoxy-3a,6a-dihydro-1,4-H-imidazo[5,4-d]imidazols (100) und dessen Umsetzung

Läßt man eine mit Salzsäure bis zum pH 3 versetzte Lösung von Dibromdiacetyl⁸⁵ und Harnstoff in Aceton bei Raumtemperatur stehen, so setzt nach einigen Tagen Niederschlagsbildung ein, die erst nach mehreren Wochen beendet ist. Man isoliert ein hellbraunes, schwerlösliches und hochschmelzendes Pulver, das sich als das Glycoluril **99** (spektroskopische Daten siehe Tabelle 18) erweist. Die Schmelzalkylierung von **99** liefert **100** in 49% Ausbeute (spektroskopische Daten siehe Tabelle 18).

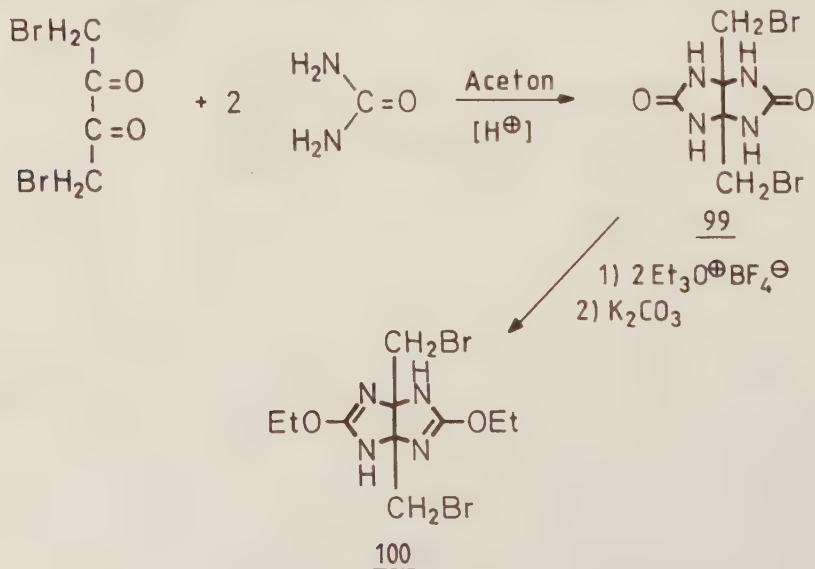
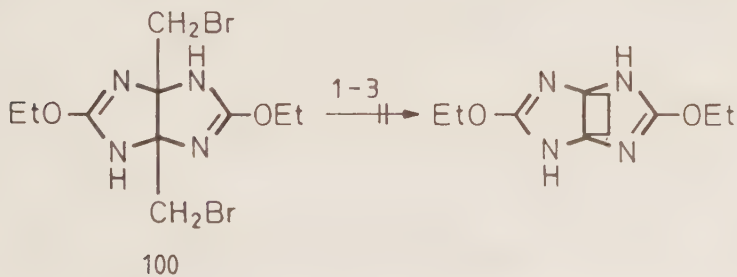


Tabelle 18: Spektroskopische Daten von 99 und 100

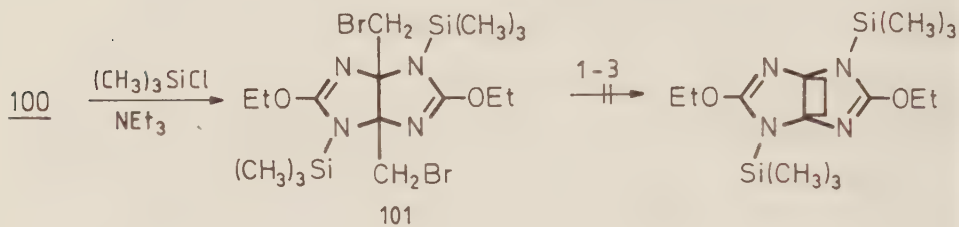
Verb.	99	100
$^1\text{H-NMR}$ (D_6 -DMSO) $\delta(\text{ppm})$	3.80 (s; 4H; CH_2Br) 7.50 (sb; 4H; NH)	1.20 (t; 6H; OCH_2CH_3) 1.83 (t; 4H; CH_2Br) 4.10 (q; 4H; OCH_2CH_3) 7.33 (sb; 2H; NH)
$^{13}\text{C-NMR}$ (D_6 -DMSO) $\delta(\text{ppm})$		18.02 (q; OCH_2CH_3) 32.20 (t; CH_2Br) 64.88 (t; OCH_2CH_3) 87.14 (s; C-3a/6a) 163.62 (s; C-OEt)
IR (KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$	3180, 2920, 1700	3250, 1623

Die Cyclisierung von **100**, die mit folgenden Methoden 1) Ethanol/
Zink_{akt}⁶⁴/Δ 2) Zink_{akt}⁶⁴/Δ 3) Natrium/Toluol/Δ versucht



wurde, gelang nicht. Da die Ursache in der geringen Löslichkeit von **100** liegen könnte, mußte **100** in besser lösliche Derivate übergeführt werden. Aber auch das durch Silylierung von **100** mit

Trimethylchlorsilan/Triethylamin gewonnene, leicht lösliche **101** reagierte unter den obigen Cyclisierungsbedingungen nicht.



Ebenfalls sehr leicht löslich, aber sterisch weniger behindert als **101** ist die durch Dichlorierung von **100** mit zwei Äquivalenten tert-Butylhypochlorit synthetisierbare Verbindung **102** (spektroskopische Daten siehe Tabelle 19). **102**, das aus Petrolether farblose Kristalle in 95% Ausbeute liefert, reagiert nur mit aktiviertem Zink⁶⁴ in der Schmelze bei 160°C Ölbadtemperatur und liefert anstelle des Cyclisierungsprodukts das Tetrazocin **103** (spektroskopische Daten siehe Tabelle 19). Diese Synthese stellt im übrigen die einzige Möglichkeit dar, **103**, das als ein in Ether leicht lösliches, bräunliches, nicht destillierbares Öl anfällt, zu erhalten. Alle anderen Methoden zur Synthese von Tetrazocinen versagen bei **103**.

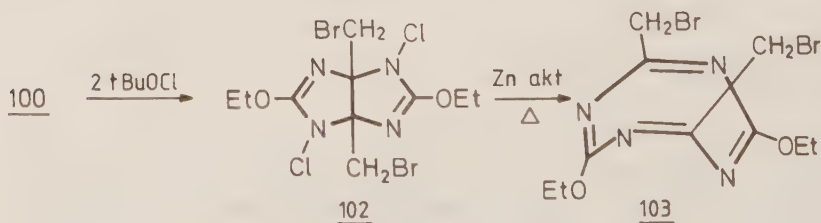


Tabelle 19: Spektroskopische Daten von 102 und 103

Verb.	102	103
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)	1.40 (t; 6H; OCH_2CH_3)	1.43 (t; 6H; OCH_2CH_3)
$\delta(\text{ppm})$	3.90 (s; 4H; CH_2Br)	4.10 (s; 4H; CH_2Br)
	4.40 (q; 4H; OCH_2CH_3)	4.30 (q; 4H; OCH_2CH_3)
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3)	14.15 (q; OCH_2CH_3)	
$\delta(\text{ppm})$	30.11 (t; CH_2Br)	
	67.58 (t; OCH_2CH_3)	
	91.20 (s; C-3a/6a)	
	163.17 (s; C-OEt)	
IR (KBr) $\mu(\text{cm}^{-1})$	3233, 2957, 1630	2982, 1640

1.5.2.2. Synthese und Cyclisierungsversuche des 3a,6a-Bis(carboxymethyl)2,5-diethoxy-3a,6a-dihydro-1,4-H-imidazo[5,4-d]imidazols (105)

Bereits 1899 beschrieb H. Geisenheimer⁸⁶ eine Verbindung, die er durch mehrmaliges Eindampfen einer ethanolischen Salzsäurelösung von Dioxobernsteinsäureester und Harnstoff auf dem Wasserbad in geringen Ausbeuten erhielt. H. Biltz⁸⁷, der 1926 die Reaktion im Bombenrohr durchführte, konnte das Glycoluril 104 in 15% Ausbeute gewinnen. Erhitzt man eine methanolische Salzsäurelösung (pH 3) von Dioxobernsteinsäuredimethylester und Harnstoff im Autoklaven auf 80°C, so wird 104 nach zwei Stunden Reaktionsdauer in 30% Ausbeute erhalten (andere Reaktionsbedingungen liefern geringere oder gar keine Ausbeuten). Alkyliert man 104

nach dem Schmelzalkylierungsverfahren, so isoliert man in 42% Ausbeute **105**, das als farblose, rechteckige Kristalle kristallisiert (spektroskopische Daten siehe Tabelle 20).

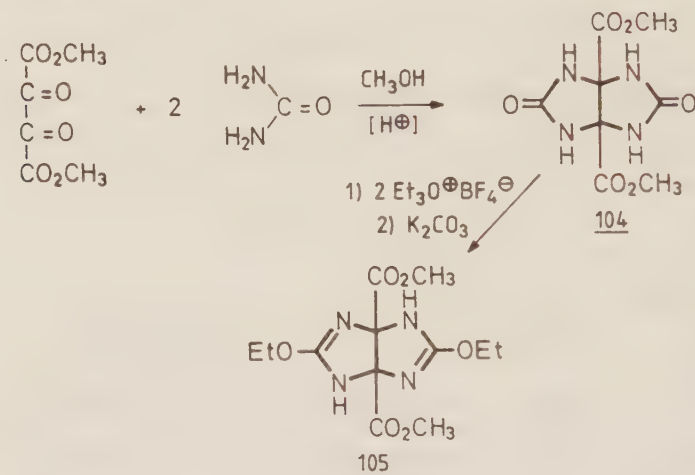
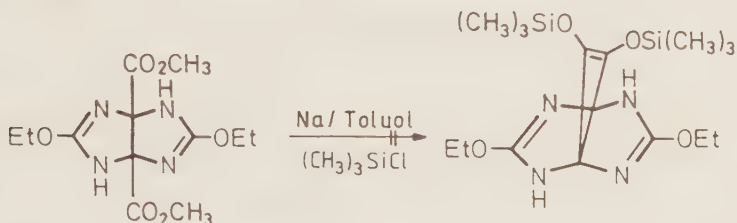


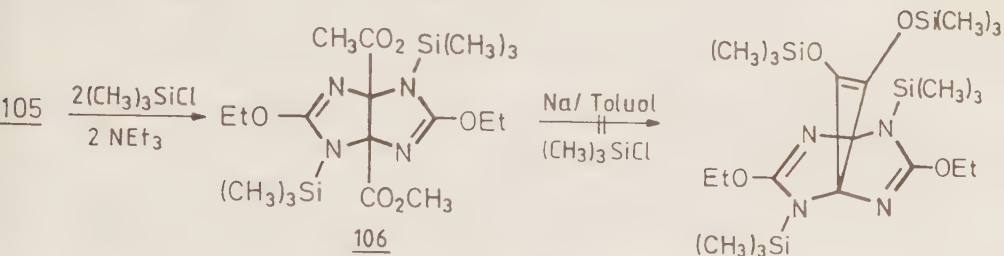
Tabelle 20: Spektroskopische Daten von **105**

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$
1.28 (t; 6H; OCH_2CH_3)	14.23 (q; OCH_2CH_3)
3.70 (s; 6H; CO_2CH_3)	52.82 (q; CO_2CH_3)
4.29 (q; 4H; OCH_2CH_3)	65.82 (t; OCH_2CH_3)
6.10 (sb; 2H; NH)	93.08 (s; C-3a/6a)
m/e	166.50 (s; C-OEt)
	169.52 (s; CO_2CH_3)
314 (M, 100%), 285 (10%), 260 (m^* , <5%), 255 (87%), 227 (30%), 207 (m^* , <5%)	IR (KBr) $\mu(\text{cm}^{-1})$
202 (m^* , <5%), 188 (m^* , 5%)	3160, 2987, 1760, 1621

Die intramolekulare Cyclisierung von **105** wurde nach der modifizierten Acyloinkondensation⁸⁴ versucht. Bei der Umsetzung von **105** in einer siedenden Natriumsuspension in Toluol in Gegenwart von Trimethylchlorsilan fand jedoch keine Reaktion statt, was wahrscheinlich auf die Schwerlöslichkeit von **105** in Toluol zurückzuführen ist.



Das deswegen durch Silylierung von **105** hergestellte, leichtlösliche **106** lieferte jedoch unter den gleichen Cyclisierungsbedingungen ebenfalls nicht das gewünschte Produkt.



105, das durch hydrolytisch Aufarbeitung mit 6N Salzsäure aus **106** zurückgewonnen werden kann, läßt sich mit tert-Butylhypochlorit und Kalium-tert-butylalkoholat zum Tetrazocin **107** umsetzen, das wegen seines Substituentenmusters eine wichtige Verbindung zur Klärung des Einflusses von Substituenten auf die Struktur von Tetrazocin-Dianionen darstellt. **107** (spektroskopische Daten siehe Tabelle 21) läßt sich durch Kugelrohrdestillation ($200^\circ\text{C}/0.1$ Torr) reinigen und ergibt ein farbloses Öl in 93% Ausbeute.

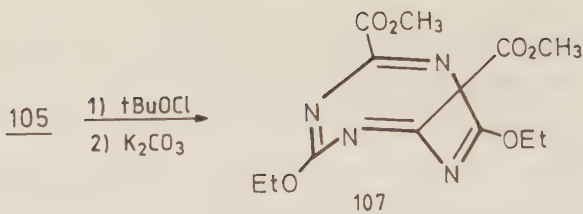


Tabelle 21: Spektroskopische Daten von 107

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)
1.43 (t; 6H; OCH_2CH_3)	13.87 (q; OCH_2CH_3)
3.86 (s; 6H; CO_2CH_3)	53.58 (q; CO_2CH_3)
4.33 (q; 4H; OCH_2CH_3)	66.51 (t; OCH_2CH_3)
m/e	160.53 (s; C-OEt) ^{a)}
	160.80 (s; $\text{C-CO}_2\text{H}_3$) ^{a)}
314 (M^{+2} , 10%), 312 (M, 22%) 283 (20%), 268 (5%), 253 (18%), 227 (20%), 194 (35%) 183 (100%), 167 (75%)	162.42 (s; CO_2CH_3) ^{a)}
	a) Zuordnung unsicher
	IR (KBr) ν (cm^{-1})
	2983, 1750, 1632

1.6. Auswertung der Versuchsergebnisse zur Synthese von Tetrazasemibullvalenen

Entgegen den Erwartungen führt eine Verkürzung der Brücke in den Imidazo[5,4-d]imidazolen **50** bei der Oxidation nicht zu Tetrazasemibullvalenen, sondern zu Tetrazocinen. Vor allem für die mit drei Methylenheiten über C-3a/6a überbrückten **84** und **90**

wären bei der Oxidation Semibullvalene zu erwarten gewesen. Im Falle des mit einer Dimethylenbrücke versehenen Imidazo[5,4-d]-imidazols konnte die Voraussage nicht überprüft werden, da die entsprechenden Ausgangsverbindungen nicht synthetisiert werden konnten.

Die im Cyclooctatetraen (16)/Semibullvalen (4)-System theoretisch^{31,32} und experimentell²⁹ bestätigte Aussage, daß 16 und 4 energetisch nahe beieinander liegen, trifft für das System Tetrazocin/Tetraazasemibullvalen keinesfalls zu. Aus den Versuchen geht hervor, daß die Bildung eines Tetrazocins gegenüber der eines Tetraazasemibullvalens energetisch stark bevorzugt ist. Zwischen diesen beiden Grenzfällen liegt das von Müllen⁵⁶ synthetisierte 2,6-Diazasemibullvalen 47. Während zur Umwandlung von 4 in 16 noch drastische Reaktionsbedingungen (Vakuum-Blitzpyrolyse) erforderlich sind, wandelt sich 47 bereits bei 90°C innerhalb von 8 Stunden irreversibel in das entsprechende 1,5-Diazocin um. Um eine Erklärung dafür zu erhalten, wurden, aufbauend auf den bekannten MNDO-Rechnungen²² für das System 16/4 unter der Annahme eines diradikalischen Übergangszustandes^{24-26,28,29,31,32} der Umwandlung von Semibullvalenen in Cyclooctatetraene MNDO-Rechnungen⁴⁶ für die hypothetischen, unsubstituierten 2,6-Diaza- und 2,4,6,8-Tetraaza-semibullvalene sowie -cyclooctatetraene erstellt.

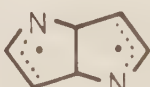
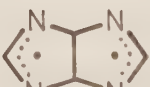
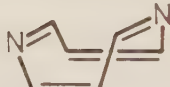
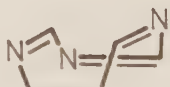
Aus den Ergebnissen geht hervor, daß für die Ringöffnung die Bildung des biradikalischen Bicyclus nicht geschwindigkeitsbestimmend sein kann, da sie mit den experimentell gefundenen

MNDO-Rechnungen (incl. CI) für die Bildungswärmen H_f (kcal) der Semibullvalen-Cyclooctatetraen Umwandlung

Semibullvalen

ÜZ

Cyclooctatetraen

	$\Delta H^\ddagger$		$\Delta\Delta H_f$
	69.5		76.1
	92.6		96.0
	127.4		133.8
			55.3
			71.9
			80.0
			14.2
			20.7
			47.4

$$\Delta H^\ddagger = \Delta H_f[\ddagger] - \Delta H_f(\text{SB})$$

$$\Delta\Delta H_f = \Delta H_f\text{COT} - \Delta H_f(\text{SB})$$

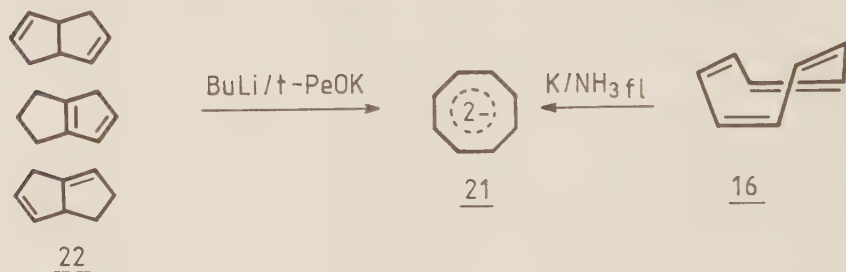
Veränderungen der Reaktionsgeschwindigkeit bei Azasubstitution nicht vereinbar ist. Obwohl die MNDO-Rechnungen noch nicht abgeschlossen sind, ist aus den bisherigen Resultaten zu folgern, daß der Übergangszustand der Ringöffnung zum Cyclooctatetraen ausgehend vom diradikalischen Bicyclus deutlich höher als der Übergangszustand der Semibullvalen-Umlagerung liegt, und das heißt, daß die Ringöffnung der mittleren Bindung (C-1/5) geschwindigkeitsbestimmend ist. Die Geschwindigkeit der Ringöffnung

korreliert mit der Energiedifferenz (ΔH_f) zwischen den Semi-bullvalenen und Cyclooctatetraenen: je größer diese ist, desto schneller verläuft die Ringöffnung. Entsprechend der Verallgemeinerung der Brønstedt-Beziehung nach einer Analyse von Murdoch⁸⁸ ist bei gleichartigen Übergangszuständen mit einer derartigen Abstufung zu rechnen. Die relativ große Energiedifferenz für das Tetraazasystem im Vergleich zum unsubstituier-ten ist bemerkenswert.

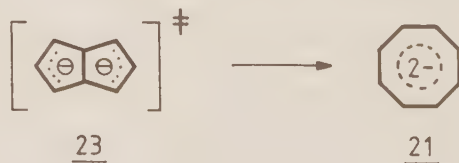
2. Synthese und Struktur der Dianionen von Tetrazocinen

2.1. Bekannte Dianionen von Cyclooctatetraenen, deren Synthese, Struktur und Protonierung

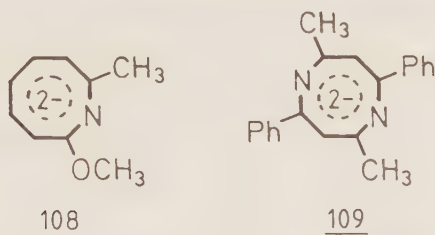
Die Reduktion von Cyclooctatetraen (**16**) mit zwei Äquivalenten Alkalimetall in flüssigem Ammoniak zum aromatischen, planaren 10π -Elektronensystem **21** ist zum ersten Mal von Katz⁴¹ beschrieben worden. Auch durch Deprotonierung der Tetrahydropentalene **22** mit Butyllithium/Kalium-tert-pentylalkoholat wird **21** erhalten,



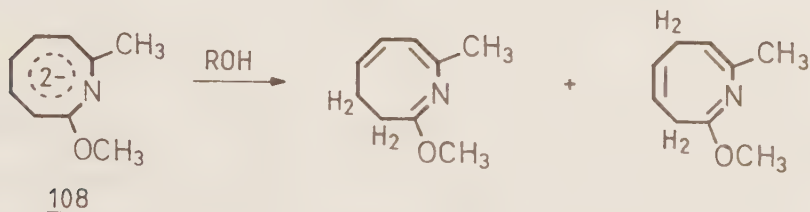
obwohl hier auch die Bildung des Bicyclo[3.3.0]octadiendiyl-Dianions **23** vorstellbar gewesen wäre. MNDO-Rechnungen⁴² belegen in Übereinstimmung mit dem experimentellem Ergebnis, daß **21** um $27.7 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ stabiler als **23** ist. Das intermediär gebildete Dianion **23** geht in einer thermisch erlaubten, disrotatorischen Ringöffnung in das stabilere, aromatische **21** über. **21** war der



erste Vertreter in der Reihe der planaren, aromatischen Dianionen von Cyclooctatetraenen. In der Folge konnten von allen synthetisierten Cyclooctatetraen-Derivaten stabile Dianionen durch Reduktion erzeugt werden. Dabei erhöhen Acceptorsubstituenten, wie zum Beispiel in **108**⁴⁵ und **109**⁸⁹, die Stabilität der Dianionen.



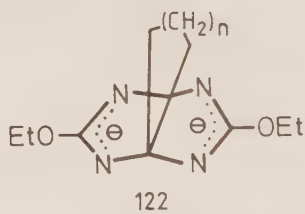
Die Protonierung der Dianionen liefert in allen Fällen jeweils Isomerengemische der entsprechenden Triene, was an **108**⁴⁵ verdeutlicht sei.



2.2. MNDO-Rechnungen für die Bildungswärmen der Dianionen von substituierten Cyclooctatetraenen

Um eine Voraussage über die Struktur der Dianionen von Tetrazocinen treffen zu können, wurden, basierend auf den bekannten MNDO-Rechnungen⁴² für die Bildungswärmen von **21/23**, Rechnungen⁴⁶ für substituierte Cyclooctatetraenyl-Dianionen und deren bicyclische Form durchgeführt.

Man erkennt, daß mit steigender Zahl an Stickstoffatomen im Ring (Elektronenacceptoren) die Energiedifferenz zwischen dem stabilen Monocyclus und dem Bicyclus zunehmend geringer wird. Während im Falle des 1,3,5,7-Tetrazocin-Systems **114/115** noch der Monocyclus **115** um $3.01 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ stabiler ist, kehren sich die Verhältnisse durch Einführen von Hydroxylresten um. So erweist sich das bishomoantiaromatische⁴⁷ 12 π -Elektronensystem **116** um $3.60 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ stabiler als der Monocyclus **117**. Die in Kapitel 1 synthetisierten, überbrückten Tetrazocine, welche dieses Substituentenmuster besitzen, sollten demnach als bishomoantiaromatische Dianionen **122** vorliegen.



Den gleichen Effekt wie Stickstoffatome im Ring als Acceptoren sollten Estergruppen am Ring bewirken können. Die Rechnungen für das System **120/121** bestätigen, daß das bicyclische Dianion **120** um $41 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ stabiler als **121** ist. Weitere Acceptorsubstituenten, wie Cyan-Gruppen an C-3a/6a im Bicyclus **118** und C-4/8 in **119** führen jedoch nicht zu einer Stabilisierung von **118**, sondern bewirken das Gegenteil: das Tetrazocinyl-Dianion **119** wird wieder stabiler.

BILDUNGSWÄRMEN (MNDO)

kcal/mol

Δ



21

148.77

27.64



23

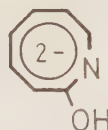
121.13



110

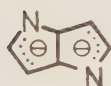
82.41

17.30



111

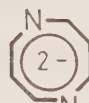
65.11



112

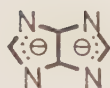
136.98

15.72



113

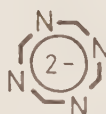
121.26



114

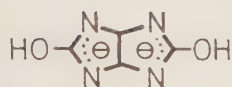
118.38

3.01



115

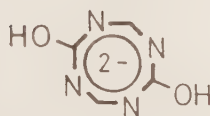
115.37



116

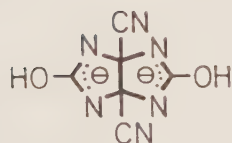
-2.96

3.60



117

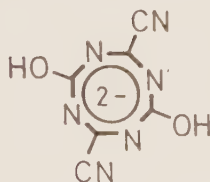
0.64



118

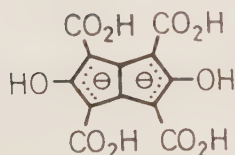
23.82

9.74



119

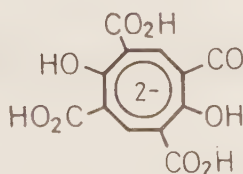
14.08



120

29.43

40.98



121

70.41

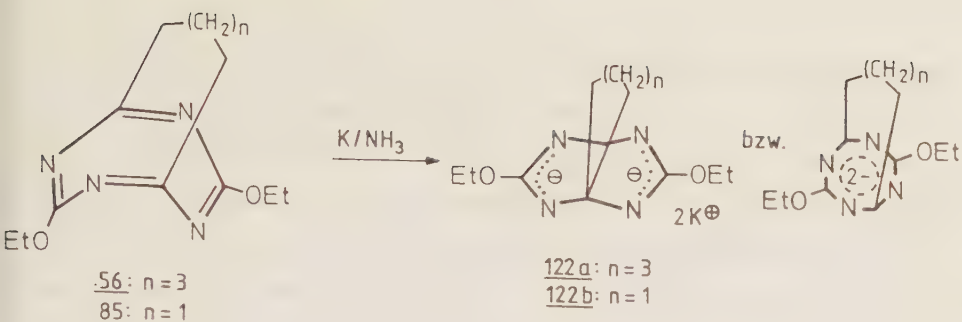
2.3. Strukturaufklärung der Dianionen von Tetrazocinen

2.3.1. Reduktion der Tetrazocine 56 und 85

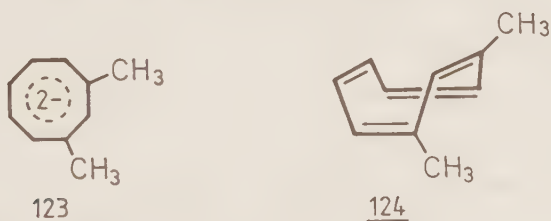
Setzt man der dunkelblauen Lösung von zwei Äquivalenten Kalium in flüssigem Ammoniak bei -40°C die Tetrazocine **56** beziehungsweise **85** zu, so erhält man aus der nach wenigen Minuten entfärbten Lösung ein farbloses, sehr schwerlösliches Pulver. Wegen der Schwerlöslichkeit der Salze **122a,b** sogar in Dimethylsulfoxid konnten ^{13}C -NMR-Spektren nur unter Zusatz des Kronenethers 18-Cr-6 aufgenommen werden (spektroskopische Daten siehe Tabelle 22).

Tabelle 22: Spektroskopische Daten von **122a** und **122b**

Verb.	122a	122b
^1H -NMR	1.20 (t; 6H; OCH_2CH_3)	1.23 (t; 6H; OCH_2CH_3)
δ (ppm)	1.46 (mc; 10H; $(-\text{CH}_2-)_5$)	1.90 (mc; 6H; $(-\text{CH}_2-)_3$)
(D_6 -DMSO)	1.80	4.20 (q; 4H; OCH_2CH_3)
	4.01 (q; 4H; OCH_2CH_3)	
^{13}C -NMR	15.08 (q; OCH_2CH_3)	15.28 (q; OCH_2CH_3)
δ (ppm)	25.23	20.81 (m; $(-\text{CH}_2-)_3$)
(D_6 -DMSO/	31.05 (m; $(-\text{CH}_2-)_5$)	38.89
18-Cr-6)	36.53	61.09 (t; OCH_2CH_3)
	61.00 (t; OCH_2CH_3)	100.83 (s; C-3a/6a)
	96.11 (s; C-3a/6a)	167.92 (s; C-OEt)
	167.50 (s; C-OEt)	



Die ^1H -NMR-Spektren aller bisher synthetisierten Cyclooctatetraenyl-Dianionen zeigen die gleichen charakteristischen Verschiebungen. Der durch die Aromatisierung hervorgerufene Ringstrom zum Beispiel im planaren 10π -System 123²⁵ bewirkt eine Tieffeldverschiebung der Methylgruppen von 1.76 ppm in 124 um 1.10 ppm auf

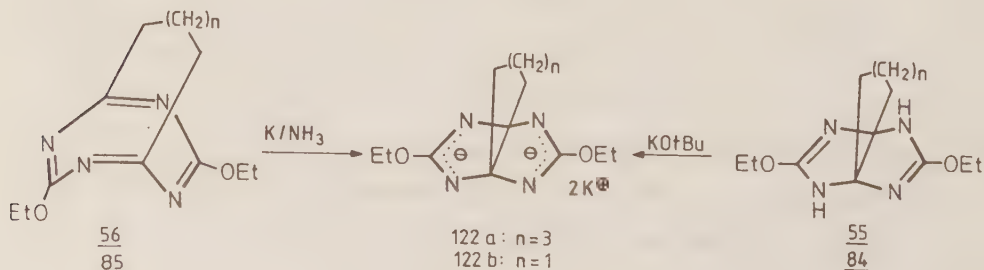


2.86 ppm in 123, wie es auch im 1,5-Diazocin-System⁸⁹ beobachtet wird. Die ^1H -NMR-Daten der Dianionen 122 zeigen den gegenteiligen Effekt. Die H-Atome der an den Ring angrenzenden Methylengruppen der Brücke erscheinen von 2.36 ppm im Tetrazocin 56 um 0.56 ppm hochfeldverschoben auf 1.80 ppm im Dianion 122a. Dies deutet darauf hin, daß in 122a ebenso wie in 122b kein Ringstrom vorhanden ist. Auch die ^{13}C -NMR-Spektren, für die es noch keine Vergleichsdaten gibt, beweisen, daß es sich bei 122 um die bishomo-antiaromatischen 12π -Elektronensysteme handelt. Das Singulett der vinyli-schen Brückenkopf-C-Atome in 56 (85) bei 159.19 ppm (171.89

ppm) tritt stark hochfeldverschoben bei 96.11 ppm (100.83 ppm) in **122a** (**122b**) auf. Es befindet sich damit bereits im Bereich der Signale der entsprechenden Imidazo[5,4-d]imidazole **55** (**84**), bei denen das Singulett der Brückenkopf-C-Atome C-3a/6a bei 96.11 ppm (91.08 ppm) erscheint. Entscheidend ist aber, daß die Signale von C-OEt ($\delta = 167.50/167.92$) in **122a** (**122b**) bei praktisch der gleichen Feldstärke wie in **55** (**84**) ($\delta = 164.80/164.35$) auftreten. Lügen aromatische 10π -Tetrazocin-Dianionen vor, dann müßten diese Signale signifikant hochfeldverschoben sein.

2.3.2. Deprotonierung von **55** und **84**

Versetzt man eine Suspension der Imidazo[5,4-d]imidazole **55** (**84**) in wasserfreiem Tetrahydrofuran mit zwei Äquivalenten Kalium-tert-butylalkoholat, so erhält man sofort eine klare Lösung, aus der nach wenigen Minuten ein farbloser Niederschlag ausfällt. Das nach dem Isolieren und Trocknen des Niederschlags erhaltene schwerlöslich Pulver zeigt die gleichen spektroskopischen Daten (siehe Tabelle 22) wie **122a** (**122b**). Demnach entstehen sowohl durch Deprotonierung von überbrückten Imidazo[5,4-d]imidazolen als auch durch Reduktion von Tetrazocinen die bicyclischen, bishomoantiaromatischen 12π -Elektronensysteme **122**, so wie es von den MNDO-Rechnungen vorhergesagt wird.



2.3.3. Einfluß der Brücke auf die Struktur der Dianionen von Tetrazocinen

Um zu klären, ob die Brücke in **56/85** die Bildung eines planaren, aromatischen Tetrazocin-Dianions verhindert, sollten das nicht überbrückte Tetrazocin **49a**²³ und das entsprechende Imidazo[5,4-d]imidazol **48a**⁵⁷ in ihre Dianionen übergeführt werden. Reduziert man **49a** mit Kalium in flüssigem Ammoniak, erhält man ein farbloses, schwerlösliches Pulver, das sich wie **122a,b** als bishomoantiaromatisches 12π -Elektronensystem **125** erweist (spektroskopische Daten siehe Tabelle 23). **125** erhält man auch, wenn man **48a** mit zwei Äquivalenten Kalium-tert-butylalkoholat deprotoniert. Demnach zeichnen elektronische und nicht sterische Faktoren für die Bildung der bishomoantiaromatischen anstelle der aromatischen Dianionen von Tetrazocinen verantwortlich.

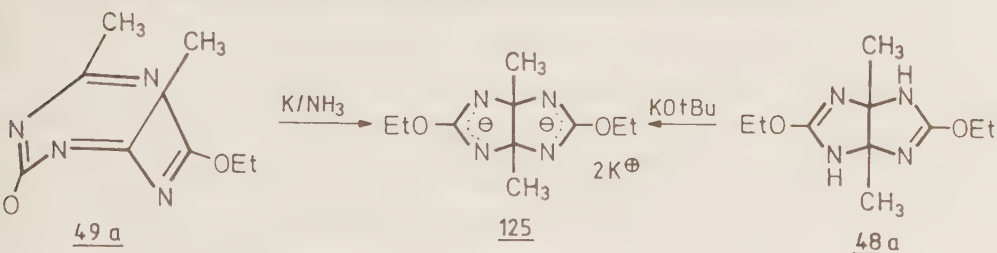


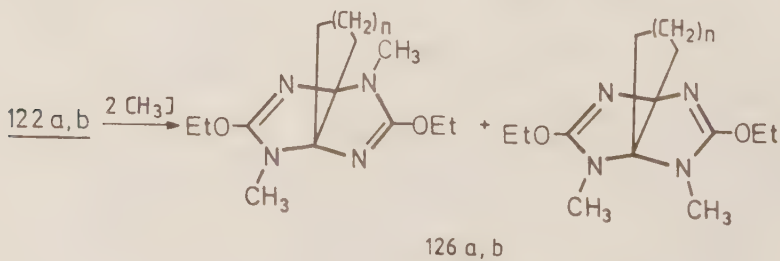
Tabelle 23: Spektroskopische Daten von **125**

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_6\text{-DMSO}$) $\delta(\text{ppm})$	$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{D}_6\text{-DMSO/18-Cr-6}$) $\delta(\text{ppm})$
1.07 (t; 6H; OCH_2CH_3)	15.05 (q; OCH_2CH_3)
1.20 (s; 6H; CH_3)	25.41 (q; CH_3)
3.96 (q; 4H; OCH_2CH_3)	61.00 (t; OCH_2CH_3)
	92.75 (s; C-3a/6a)
	167.68 (s; C-OEt)

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt, daß das Singulett der Methylprotonen von 2.11 ppm in **49a** um 0.91 ppm hochfeldverschoben bei 1.20 ppm in **125** erscheint. Dies steht im Einklang mit den bei den überbrückten Systemen gefundenen Daten und zeigt, daß in **125** kein aromatischer Ringstrom vorhanden ist. Auch die Signale in den ^{13}C -NMR-Spektren bestätigen durch die gleiche Verschiebung wie in den überbrückten Systemen das Vorliegen der bishomoaromatischen 12π -Elektronensysteme **125**.

2.3.4. Umsetzung der Dianionen **122** und **125** mit Elektrophilen

Einen Hinweis für das Vorliegen der bishomoantiaromatischen Systeme **122** und **125** könnte man durch Umsetzung von **122** und **125** mit Elektrophilen erhalten. Während man durch Protonierung der planaren, aromatischen Cyclooctatetraenyl-Dianionen stets ein Isomerengemisch von Cyclooctatrienen erhält⁴⁵, müßte die Protonierung und Methylierung von **122** und **125** zu Imidazo[5,4-d]-imidazolen führen. Rührt man **122** und **125** in Methanol, so isoliert man nach Aufarbeitung die Imidazo[5,4-d]imidazole **55**, **84** und **48a**. Die Alkylierung der Dianionen mit Methyljodid liefert, wie erwartet, die entsprechenden Isomerengemische der N-substituierten Imidazo[5,4-d]imidazole **126** und **127** (spektroskopische Daten siehe Tabellen 24, 25).



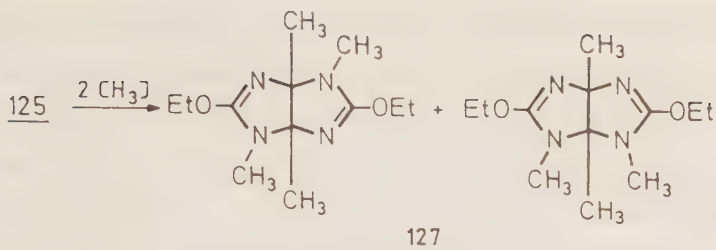


Tabelle 24: Spektroskopische Daten von 126a und 126b

Verb	126a	126b
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$	1.30 (mc; 6H; OCH_2CH_3)	1.20 (mc; 6H; OCH_2CH_3)
	1.50 (mc; 10H; $(-\text{CH}_2-)_5$)	1.70 (mc; 6H; $(-\text{CH}_2-)_3$)
	1.86	1.90
	2.73 (s; 6H; NCH_3)	2.70 (s; 6H; NCH_3)
	2.83	2.80
	4.20 (mc; 4H; OCH_2CH_3)	4.16 (mc; 4H; OCH_2CH_3)
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$	14.52 (q; OCH_2CH_3)	14.28 (q; OCH_2CH_3)
	24.26 (m; $(-\text{CH}_2-)_5$)	23.44 (m; $(-\text{CH}_2-)_3$)
	24.38	23.66
	25.96 (q; NCH_3)	26.65 (q; NCH_3)
	27.75	26.93
	30.97	33.62
	31.11 (m; $(-\text{CH}_2-)_5$)	38.07 (m; $(-\text{CH}_2-)_3$)
	34.71	38.65
	39.16	64.67 (t; OCH_2CH_3)
	64.27 (t; OCH_2CH_3)	65.12
	64.49	94.38
	89.29	96.32 (s; C-3a/6a)
	91.81 (s; C-3a/6a)	98.35

Fortsetzung Tabelle 24:

	96.29 161.23 (s; C-OEt) 161.71	162.99 (s; C-OEt) 164.44
IR $\nu(\text{cm}^{-1})$ (Nujol)	2928, 2854, 1637, 1610	2985, 2935, 1618
m/e	294 (M; 80%), 280 (10%) 265 (37%), 253 (18%) 222 (30%), 208 (100%) 194 (25%), 197 (90%)	266 (M; 100%), 252 (18%) 238 (20%), 213 (m^* , 5%) 210 (40%), 199 (m^* , <5%) 194 (20%), 185 (m^* , <5%)

Tabelle 25: Spektroskopische Daten von 127

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$
1.23 (t; 6H; OCH_2CH_3) 2.63 (s; 6H; NCH_3) 2.77 4.14 (mc; 4H; OCH_2CH_3)	14.48 (q; OCH_2CH_3) 20.11 20.38 (q; CH_3) 23.02
IR (KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$	26.29 26.72 (q; NCH_3)
2980, 2960, 1622	64.55 67.70 (t; OCH_2CH_3)
m/e	86.72
254 (M; 20%), 240 (13%), 225 (25%), 168 (20%), 140 (100%)	88.77 (s; C-3a/6a) 90.41 163.08 163.98 (s; C-OEt)

Aus den ^{13}C -NMR-Spektren von 126a,b und 127 ist aufgrund des Auftretens von jeweils drei Singulettts im Bereich von 86 bis 98 ppm, die den Brückenkopf-C-Atomen C-3a/6a zugeordnet werden können, zu schließen, daß es sich einerseits um Imidazo[5,4-d]imidazole, andererseits um ein Isomerengemisch dieser Verbindung handelt. Zwei verschiedene Signale der N-Methyl-Gruppe sowohl im ^1H -NMR-Spektrum als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigen ebenfalls das Vorliegen von Isomerengemischen.

Wie mit Methyljodid reagieren die Dianionen auch mit Dimethylmethylthiosulfoniumtetrafluoroborat unter Bildung von 128 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 26). Mit dem besonders reaktiven Acetylchlorid entsteht 129 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 27).

Tabelle 26: Spektroskopische Daten von 128

^1H -NMR (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$	^{13}C -NMR (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$
1.33 (t; 6H; OCH_2CH_3)	14.57 (q; OCH_2CH_3)
1.46	23.75
(mc; 10H; $(-\text{CH}_2-)_5$)	(s; SCH_3)
2.00	23.79
2.40 (sb; 6H; SCH_3)	24.02
4.30 (mc; 4H; OCH_2CH_3)	24.35
	30.50
IR (KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$	30.62 (m; $(-\text{CH}_2-)_5$)
2980, 2939, 1636, 1608	35.32
	37.20
m/e	37.86
358 (M; 80%), 266 (75%)	91.32

Fortsetzung Tabelle 26:

312 (100%), 194 (28%),	94.71 (s; C-3a/6a)
197 (10%), 183 (25%),	95.99
123 (50%)	162.68
	(s; C-OEt)
	163.29

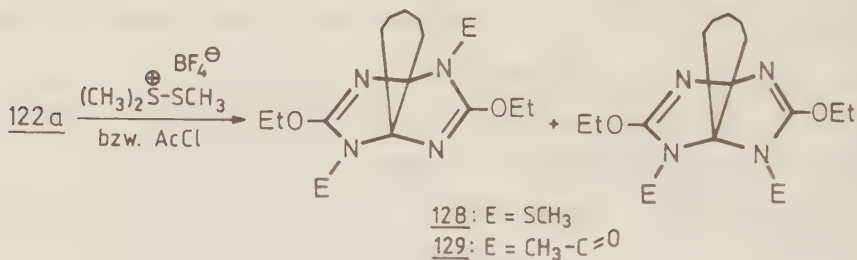


Tabelle 27: Spektroskopische Daten von 129

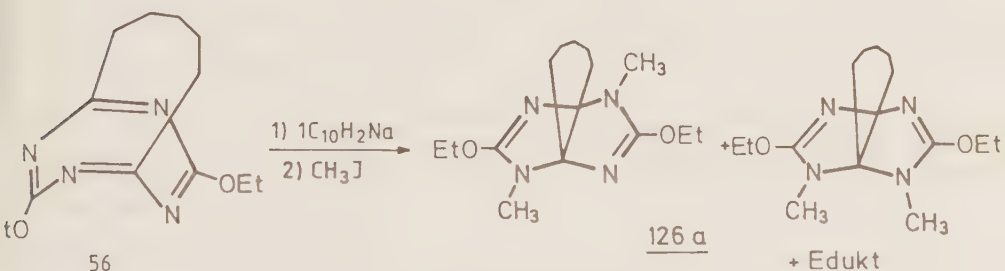
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)
$\delta(\text{ppm})$
1.40 (t; 6H; OCH_2CH_3)
1.56 (mc; 10H; $(-\text{CH}_2-)_5$)
1.91
2.36 (s; 6H; NCOCH_3)
2.53
4.43 (mc; 4H; OCH_2CH_3)

2.3.5. Struktur der Dianionen bei tiefen Temperaturen

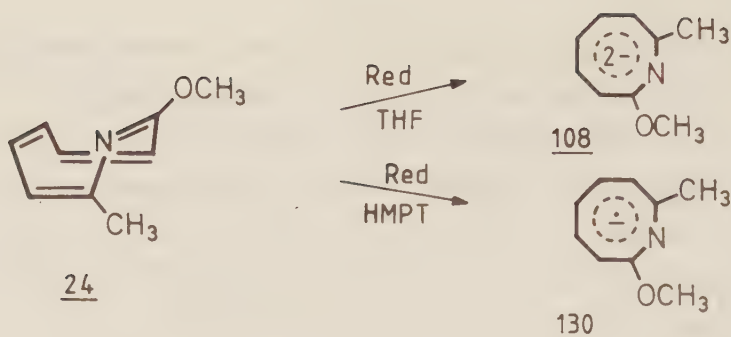
Um die Frage zu klären, ob sich bei der Reduktion von Tetrazocinen nicht doch zuerst die aromatischen Tetrazocinyldianionen bilden, die sich anschließend in die bishomoanti-

aromatischen 12π -Elektronensysteme umwandeln, sollten durch Reduktion von Tetrazocinen bei tiefen Temperaturen deren Dianionen erzeugt und durch Methylierung abgefangen werden. Reduziert man eine auf -78°C gekühlte Lösung von **56** in wasserfreiem Tetrahydrofuran mit einer frisch bereiteten Lösung von zwei Äquivalenten Naphthalinnatrium in Tetrahydrofuran und versetzt die Lösung anschließend mit einem Überschuß (2.5 Äquivalente) Iodmethan, so isoliert man nach Aufarbeitung ein farbloses Öl, dessen spektroskopische Daten identisch mit denen von **126a** sind.

Reduziert man **56** mit nur einem Äquivalent Naphthalinnatrium, so erhält man nach Methylierung und Aufarbeitung keine monomethylierte Verbindung, sondern **126a** und Edukt im Verhältnis 1:1.



Daß sich bei der Reduktion von **56** kein Monoanion isolieren läßt, könnte damit erklärt werden, daß schon auf der Stufe des Monoanions Ringabschnürung zum Bicyclus eintritt und daß das bicyclische Monoanion wesentlich instabiler ist als das Dianion. Es ist in diesem Zusammenhang erwähnenswert, daß bei der Reduktion von **24** in Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran ausschließlich **108** erhalten wird, während in Hexamethylphosphorsäuretriamid das Radikalanion **130** entsteht⁴⁵.



2.3.6. Reduktion von 107 und Deprotonierung von 105

Da die MNDO-Rechnungen für die Dianionensysteme **118/119** eine andere Stabilitätsabstufung als für **116/117** vorhersagen, wurde auch das Tetrazocin **107** mit Naphthalinnatrium reduziert und das Imidazo[5,4-d]-imidazol **105** mit Kalium-tert-butylalkoholat deprotoniert. Die von dem schwerlöslichen Salz **131** nach der Aufarbeitung erhaltenen Spektren (^1H -NMR-Spektren konnten wegen der Schwerlöslichkeit der Salze in Dimethylsulfoxid nicht erhalten werden und die Signale des Kronenethers überlagern das Spektrum) zeigen jedoch, daß entgegen den Voraussagen erneut das bishomo-antiaromatische 12π -Elektronensystem **131** stabiler ist (spektroskopische Daten siehe Tabelle 28). Möglicherweise ist der Effekt der Estergruppen schwächer als der für die Cyangruppen berechnete.

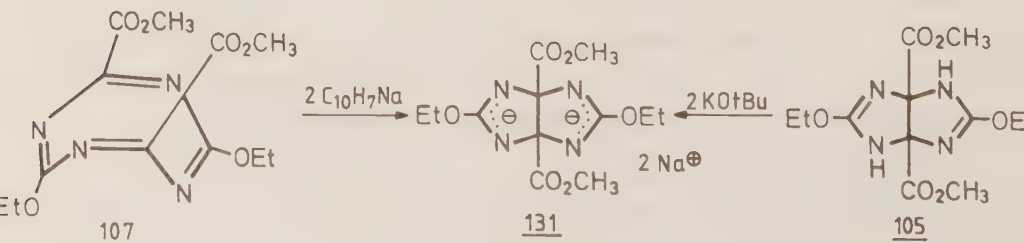


Tabelle 28: Spektroskopische Daten von 131

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{D}_6\text{-DMSO/18-Cr-6}$) δ (ppm)
14.24 (q; OCH_2CH_3)
48.49 (q; CO_2CH_3)
66.97 (t; OCH_2CH_3)
92.81 (s; C-3a/6a)
156.29 (s; C-OEt)
169.77 (s; CO_2CH_3)

Die starke Hochfeldverschiebung der Signale der C-Atome, an welche die Estergruppen gebunden sind, im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 160.80 ppm in **107** auf 92.81 ppm in **131** zeigt ebenso wie das Auftreten der Singulettts von C-OEt bei ähnlichen Feldstärken in **105** und **131** (164.35 und 156.29 ppm), daß kein aromatischer Ringstrom vorhanden ist.

Einen weiteren Strukturbeweis für das Vorliegen von **131** liefert die Methylierung, die das Isomerengemisch **132** ergibt (spektroskopische Daten siehe Tabelle 29).

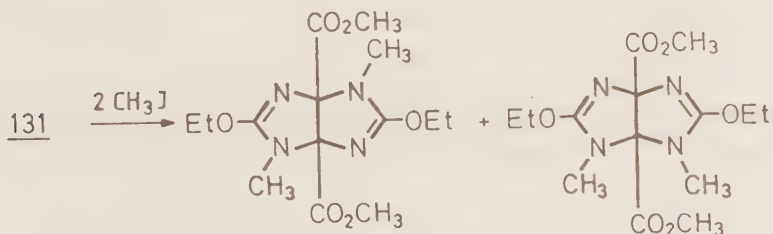


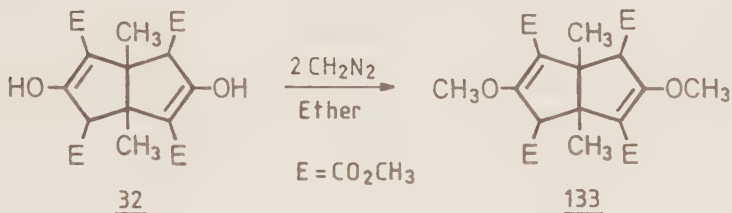
Tabelle 29: Spektroskopische Daten von 132

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)
1.28 (t; 6H; OCH_2CH_3)	14.08 (q; OCH_2CH_3)
1.30	14.24
2.86 (s; 6H; NCH_3)	28.02 (q; NCH_3)
2.87	29.65
3.73 (s; 6H; CO_2CH_3)	52.55 (q; CO_2CH_3) ^a
3.74	52.67
4.30 (q; 4H; OCH_2CH_3)	65.67 (t; OCH_2CH_3)
4.34	66.18
IR (Nujol) ν (cm^{-1})	92.02
	93.68 (s; C-3a/6a)
2983, 2955, 1757, 1625	99.26
m/e	163.65
	(s; C-OEt)
	165.68
342 (M; 30%), 283 (100%)	168.16
255 (38%), 212 (62%),	169.71 (s; CO_2CH_3)
184 (10%), 141 (20%)	170.41

Drei verschiedene Singulettts von C-3a/6a im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (δ = 92.02, 93.68, 99.26 ppm) sowie die nahe beieinanderliegenden Signale der N-Methyl-Gruppen im $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bestätigen die Struktur von 132.

2.3.7. Synthese und Struktur des isocyclischen, donor-acceptor-substituierten Dianions 134

Der nach der Weiss-Reaktion⁴⁸ durch protonenkatalysierte Kondensation von Butan-2,3-dion mit zwei Äquivalenten Acetondicarbonsäuredimethylester und anschließender Alkylierung mit Diazomethan leicht herstellbare Tetraester 133¹⁶ bietet das geeignete Substituentenmuster, um die von den MNDO-Rechnungen getroffene Vorhersage, daß auch im System 120/121 das bishomo-antiaromatische 12π -Elektronensystem stabiler ist, zu überprüfen.



Deprotoniert man 133 wie die elektronisch strukturverwandten Imidazo[5,4-d]imidazole in Tetrahydrofuran mit zwei Äquivalenten Kalium-tert-butylalkoholat, so erhält man nach kurzer Zeit aus der roten Lösung ein gelbes schwerlösliches Pulver. Die davon erhaltenen spektroskopischen Daten (siehe Tabelle 30) bestätigen die Voraussage, daß das Dianion von 133 die Struktur 134 besitzt.

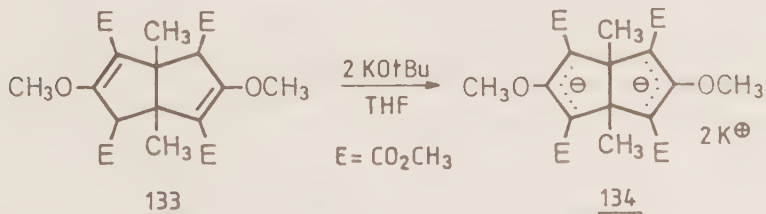


Tabelle 30: Spektroskopische Daten von 133 und 134

Verb.	133	134
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_6\text{-DMSO}$) δ (ppm)	1.16 (s; 6H; CH_3) 3.26 (s; 6H; OCH_3) 3.60 (s; 12H; CO_2CH_3) 3.62 4.16 (s; 2H; H)	1.10 (s; 6H; CH_3) 3.10 (s; 6H; OCH_3) 3.50 (s; 12H; CO_2CH_3)
$^{13}\text{C-NMR}$ δ (ppm) 133 (CDCl_3) 134 ($\text{D}_6\text{-DMSO}$)	18.41 (q; CH_3) 51.07 (q; CO_2CH_3) 52.31 55.40 (s; C-1/5) 56.58 (d; C-4/8) 57.70 (q; OCH_3) 113.16 (s; C-2/6) 164.98 (s; C-3/7) 165.11 (s; CO_2CH_3) 171.19 (s; CO_2CH_3)	31.26 (q; CH_3) 48.43 (q; CO_2CH_3) 51.01 (q; OCH_3) 60.06 (s; C-1/5) 72.48 (s; C-2/4/6/8) 156.32 (s; CO_2CH_3) 165.86 (s; C-3/7)

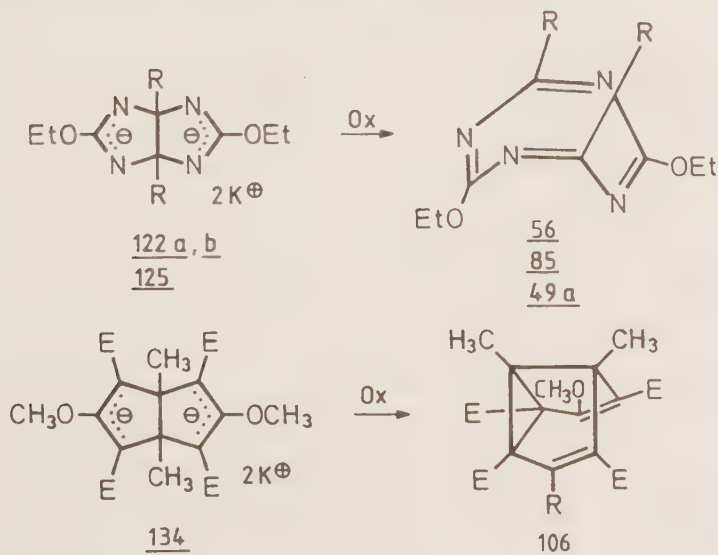
Das Verschwinden der Signale der H-Atome an C-4/8 sowie das Auftreten von nur mehr einem Singulett bei 3.50 ppm, das vier gleichwertigen Estergruppen zugeordnet werden kann, zeigen, daß ein Dianion entstanden ist. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erscheint für die in 133 noch unterschiedlich hybridisierten C-Atome, an welche die Estergruppen gebunden sind (C-2/6, δ = 113.16 und C-4/8, δ = 56.58), nur noch ein Signal bei 72.48 ppm. Entscheidend für die bishomoantiaromatische Struktur 134 ist aber, daß wie im Falle der azaanalogen Systeme sowohl die Singulettts von C-1/5, als

insbesondere auch die von C-OCH₃ nur geringfügig gegenüber denen von **133** verschoben erscheinen. Lägen Cyclooctatetraenyl-Dianionen vor, müßten die Signale von C-OCH₃ deutlich hochfeldverschoben sein.

Auch die Protonierung bestätigt die Struktur **134**. Man erhält durch Rühren von **134** in Methanol den Tetraester **133** zurück.

2.3.8. Oxidation der Dianionen

Wie bereits (siehe Kapitel 1.3.3.) angedeutet, lassen sich die Dianionen oxidieren. Dabei erhält man bei **122a,b** und **125** Tetrazocine, im Falle von **134** das Semibullvalen **106**¹⁶. Um zu verhindern, daß die schwerlöslichen Dianionen vor der Oxidation mit Iod ausfallen, muß entweder sehr verdünnt gearbeitet werden oder der Lösung Kronenether zugesetzt werden.



2.4. Zusammenfassung zur Strukturaufklärung der Dianionen

Bis auf eine Ausnahme im System 118/119 können die Voraussetzungen der MNDO-Rechnungen experimentell bestätigt werden. Während alle bisher bekannten Dianionen von Cyclooctatetraenen als planare, aromatische 10π -Elektronensysteme vorliegen, liefern die Dianionen donor-acceptor-substituierter Cyclooctatetraene Beispiele für den umgekehrten Fall. Es zeigt sich, daß generell die donor-acceptor-substituierten 12π -bishomoantiaromatischen Bicyclo[3.3.0]octadiendiyl-Dianionen gegenüber den entsprechenden Cyclooctatetraenyl-Dianionen bevorzugt sind.

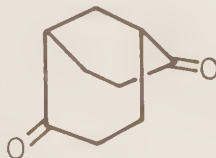
3. Versuche zur Synthese donor-acceptor- substituierter Barbaralane

3.1. Bekannte Synthesen von Barbaralanen und deren Eigenschaften

Das Barbaralangerüst kann nach sehr verschiedenen Methoden aufgebaut werden: Intramolekulare Carben- oder Carbenoid-Addition an Cycloheptatriene⁹⁰⁻⁹² oder Cyclohexene⁹³, intramolekulare [4 + 2]-Cycloaddition eines Allenyl-1,3,5-cycloheptatriens⁹⁴, Homoeliminierung aus Triasteran Derivaten⁹⁵⁻⁹⁷, Photoisomerisierung von Tricyclo[3.2.2.0]nona-2,8-dien⁹⁸, Di- π -Methan-Umlagerung von Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trienen⁹⁹⁻¹⁰¹, sowie 2,7-Ringschluß von Bicyclo[3.2.2]nonan-Derivaten¹⁰²⁻¹⁰⁴. Als geeignetstes Ausgangsmaterial zur systematischen Synthese substituierter Barbaralane erweist sich jedoch Bicyclo[3.3.1]nona-2,6-dien **135**, das leicht aus dem Meerwein-Diketon **136**¹⁰⁵ zugänglich ist.

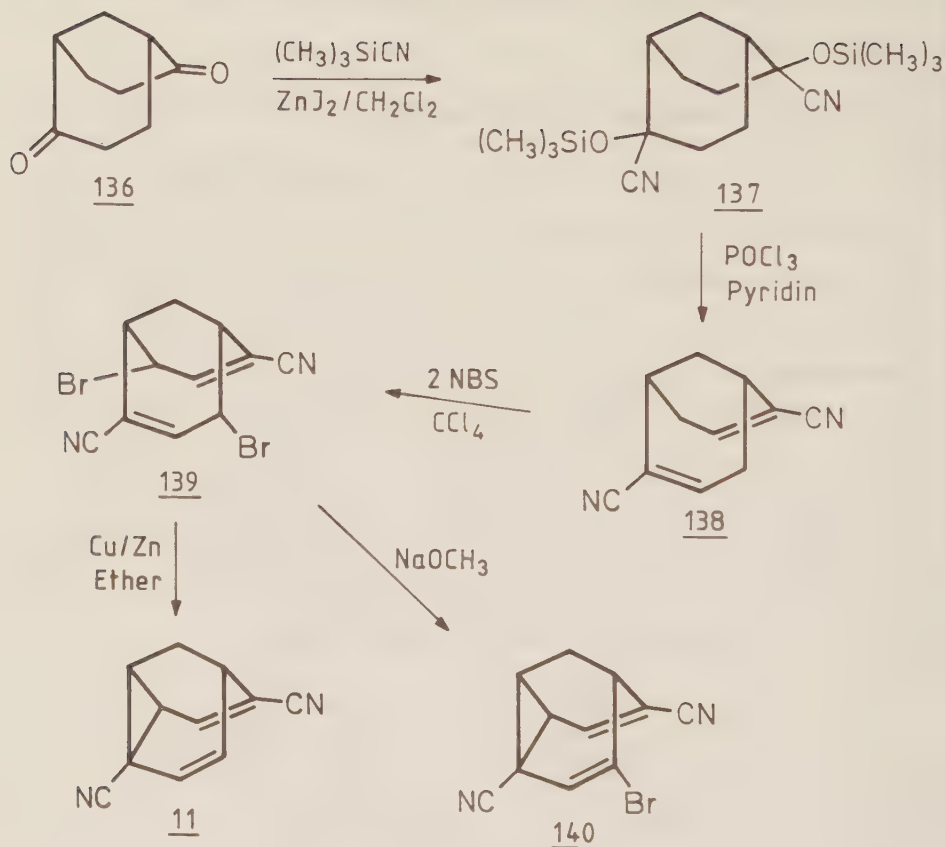


135



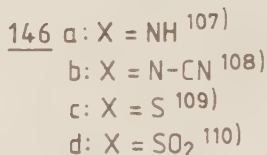
136

Quast^{18,19} synthetisierte durch Umsetzung von **136** mit Trimethylsilylcyanid in Gegenwart von Zinkiodid **137**, das durch Desilylierung mit konzentrierter Salzsäure und anschließender Dehydratisierung mit Trichlorphosphanoxid in Pyridin das ungesättigte Dinitril **138** ergab. Dibromierung von **138** mit N-Bromsuccinimid in Tetrachlorkohlenstoff und anschließende De-bromierung des entstandenen **139** lieferte mit Cu/Zn das Dicyanbarbaralan **11**, mit Natriummethanolat **140**.

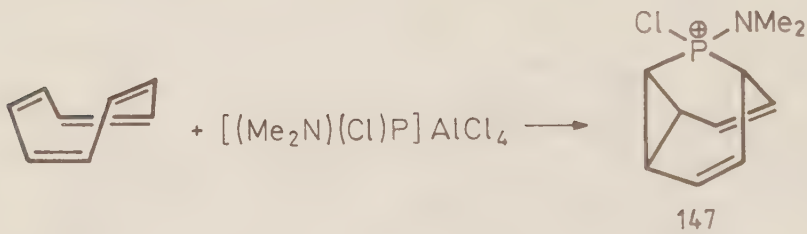


Die Cyangruppen als Acceptoren an den Positionen 2 und 6 des Cope-Systems von **11** bewirken eine Erniedrigung der Aktivierungsbarriere um annähernd $8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ von $32.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ in **3** auf $24.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ in **11**. Eine gegenüber **11** nochmals geringfügige Beschleunigung der Cope-Umlagerung um weitere $2.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ auf $21.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ wurde im 2,6-Diphenylbarbaralan **144**¹⁰⁶ gemessen, das ebenfalls von Quast ausgehend von **136** in vier Reaktionsschritten synthetisiert wurde. Die Dihydroxyverbindung **141**, die aus **136** mit

Auch einige 9-Heterobarbaralane **146** konnten synthetisiert werden, die jedoch keine Besonderheiten aufweisen.



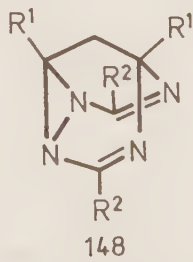
Dagegen zeigt das von S.G. Baxter hergestellte 9-Phosphabarbaralan **147**¹¹¹ im Kristall eine bemerkenswerte



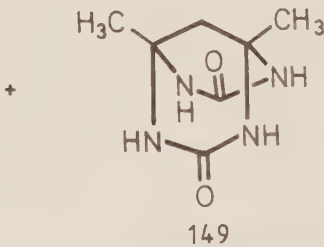
Eigenschaft: die Bindung zwischen den C-Atomen C-2/8 ist mit 1.949 Å ungewöhnlich lang, während der Abstand der nichtbindenden C-Atome C-4/6 mit 2.054 Å relativ klein ist. Die Kristallstruktur von **147** zeigt damit die größte bis jetzt bekannte Annäherung an ein bishomoaromatisches System. Die delokalisierte Struktur im Festkörper aber steht in scharfem Gegensatz zu seiner in Lösung gefundenen Struktur. Da die Aktivierungsbarriere der Cope-Umlagerung in der gleichen Größenordnung wie bei anderen Barbaralanen liegt, wird angenommen, daß die delokalisierte Kristallstruktur auf Kristallpackungskräfte zurückzuführen ist.

3.2. Syntheseplanung zur Herstellung donor-acceptor-substituierter Barbaralane

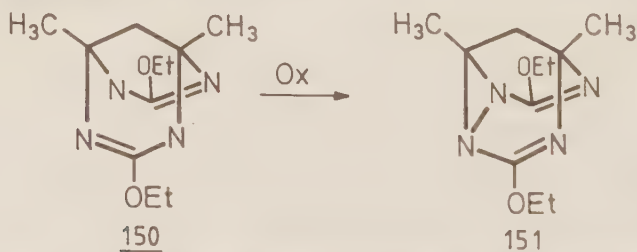
Aufgrund seiner zahlreichen Versuche^{18,19,106} zur Synthese von Barbaralanen kommt Quast zu der Ansicht, daß nur die Kombination von Acceptorresten an den Enden des Cope-Systems (C-2/4/6/8) und Donorresten an den Brückenköpfen (C-1/5) zu Barbaralanen mit einem bishomoaromatischen Grundzustand führt. Da sich jedoch Estergruppen als Acceptoren bereits bei der Synthese von Semibullvalenen¹⁵⁻¹⁷ als ungeeignet zeigten und ein Tetracyanbarbaralan bis jetzt nicht synthetisiert werden konnte, sollte erneut versucht werden, die azaanalogen Barbaralane zu erzeugen. Als Ausgangsverbindung zur Synthese von Tetraazabarbaralanen des Typs **148**



bietet sich 1,5-Dimethyl-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.1]nonan-3,7-dion **149** an, das als Nebenprodukt bei der protonenkatalysierten Kondensation von Acetylaceton mit Harnstoff in geringer Ausbeute entsteht^{112,113}. Als Hauptprodukte bilden sich 4,6-Dimethyl-2-hydroxypyrimidin und 4,6-Dimethyl-2-oxo-4-ureido-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin.



Alkylierung von **149** und anschließende Oxidation von **150** sollten zu 3,7-Diethoxy-1,5-dimethyl-2,4,6,8-tetraazabarbaralan (**151**)



führen, das durch sein Substituentenmuster den Forderungen zur Erlangung eines bishomoaromatischen Grundzustandes entspricht.

3.3. Versuche zur Synthese von Tetraazabarbaralanen

3.3.1 Synthese des 3,7-Diethoxy-1,5-dimethyl-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.1]nona-2,6-diens (150)

Führt man die Kondensation von Acetylaceton und Harnstoff in wäßrig-ethanolischer Salzsäure bei pH 1 durch, so erhält man

gegenüber der Literatur eine Ausbeuteerhöhung auf 20% an **149**. **149**, das als Niederschlag anfällt und dadurch von seinen in Lösung bleibenden Nebenprodukten leicht abgetrennt werden kann, ist ein farbloses und schwer lösliches Pulver. Mit dem Schmelzalkylierungsverfahren (siehe Seite 118) läßt sich **150** aus **149** in 47% Ausbeuten in Form farbloser Rhomben aus Acetonitril gewinnen (spektroskopische Daten siehe Tabelle 31).

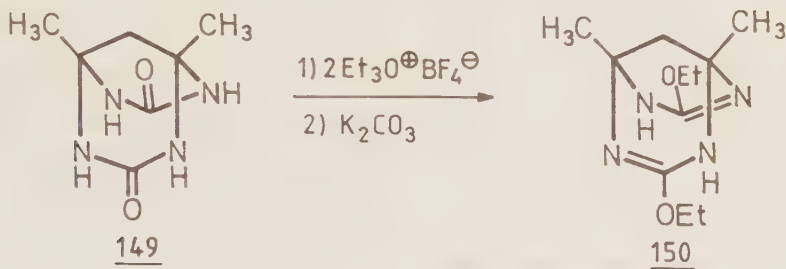


Tabelle 31: Spektroskopische Daten von **150**

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$		$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$
1.23 (t; 6H; OCH_2CH_3)		14.36 (q; OCH_2CH_3)
1.52 (s; 6H; CH_3)		29.23 (q; CH_3)
1.96 (s; 2H; CH_2)		40.43 (t; CH_2)
4.00 (q; 4H; OCH_2CH_3)		61.55 (t; OCH_2CH_3)
4.83 (sb; 2H; NH)		64.67 (s; C-1/5)
IR (KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$		156.90 (s; C-OEt)
3159, 2974, 1635		
m/e	240 (M; 40%), 225 (38%), 211 (35%)	
	187 (m*, <5%), 184 (10%), 160 (m*, <5%)	
	153 (100%), 125 (50%)	

3.3.2. Synthese des 3,7-Diethoxy-1,5-dimethyl-2,4,6,8-tetraaza-barbaralans (151)

Versetzt man eine Lösung von **150** in wasserfreiem Dichlormethan unter Lichtausschluß mit einem Äquivalent tert-Butylhypochlorit und nach kurzer Zeit mit einem Äquivalent Kalium-tert-butylalkoholat, so erhält man nach Aufarbeitung ein gelbes Öl. Die Kugelrohrdestillation liefert bei 50°C/0.1 Torr ein farbloses Öl **152** in 5% Ausbeute, das im Kühlschrank erstarrt. Kristallisiert man den bei der Kugelrohrdestillation zurückgebliebenen gelben Rückstand aus Petrolether um, so erhält man blaßgelbe Kristalle, deren elementaranalytische und spektroskopische Daten (siehe Tabelle 32) darauf hinweisen, daß das gewünschte Barbaralan **151** entstanden sein könnte.

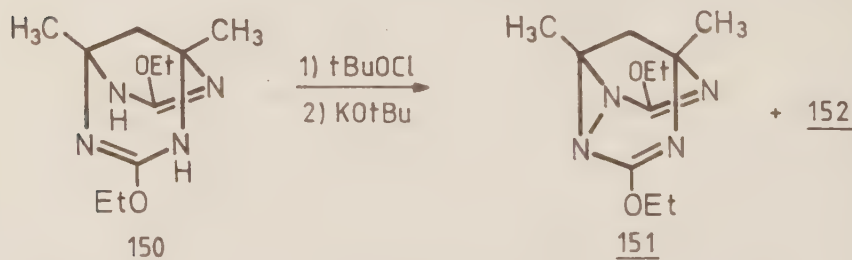


Tabelle 32: Spektroskopische Daten von 151

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)
1.26 (t; 6H; OCH_2CH_3)	13.93 (q; OCH_2CH_3)
1.53 (s; 6H; CH_3)	25.99 (q; CH_3)
1.62 (s; 2H; CH_2)	31.77 (t; CH_2)
4.03 (q; 4H; OCH_2CH_3)	63.49 (t; OCH_2CH_3)
m/e	64.91 (s; C-1/5)
	157.26 (s; C-OEt)
240 (M+2; 30%), 238 (M; 10%) 225 (30%), 211 (25%), 187 (m*, 5%), 184 (20%), 160 (m*, 5%), 153 (75%) 125 (50%), 108 (100%)	IR (KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$
	2929, 2868, 1656

Außer dem Fehlen des breiten Singuletts der NH-Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 151, was darauf hindeutet, daß eine N-N-Bindung entstanden ist, erkennt man nur eine einzige größere Veränderung in den Spektren von 151 gegenüber denen von 150. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheinen die an C-9 gebundenen Protonen um 0.34 ppm von 1.96 ppm in 150 auf 1.62 ppm hochfeldverschoben in 151. Den gleichen Effekt beobachtet man im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum, in dem das Triplet von C-9 von 40,43 ppm in 150 auf 31.77 ppm in 151 hochfeldverschoben auftritt. Da auch im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des 2,6-Dicyanbarbaralans (11) eine Verschiebung des C-9 Signals in der gleichen Größenordnung wie in 151 auftritt (138: δ C-9 = 26.3, 11: δ C-9 = 15.5 ppm), liegt der Schluß nahe, daß es sich

bei der Verbindung um 151 handelt. Letzte Klarheit liefert die Röntgenkristallstrukturanalyse.

3.3.3. Röntgenkristallstrukturanalyse* von 151

Die Elementarzelle von 151 gehört dem orthorhombischen System an.

Gitterkonstanten Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19)

$$a = 8.970 (2) \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

$$b = 9.782 (2) \text{ \AA}$$

$$c = 14.371 (4) \text{ \AA}$$

Die Elementarzelle enthält 4 Moleküle. Die Struktur, die mit Direkten Methoden (SHEZXTZ-Programm) gelöst wurde, wurde bis zu einem R-Wert von 3.98% verfeinert. Die Numerierung sowie das Bindungsverhältnis der Atome sind Abbildung 12, die Ortsparameter der Atome Tabelle 33 (siehe Anhang) zu entnehmen. Die Struktur zeigt, daß 151 im Kristall lokalisierte Bindungen besitzt. Die Bindung zwischen N2-N8 ist mit 1.584 Å deutlich verschieden vom Abstand der nicht bindenden N-Atome N4-N6, der 2.36 Å beträgt. Vergleichbare Bindungsverhältnisse wurden auch im Dicyanbarbaralan 140 gefunden (C2-C8 1.585 Å, C4-C6 2.37 Å). Die Bindung zwischen N-2 und N-8 ist jedoch signifikant länger als die N-N-Bindung im Hydrazin 153¹¹⁴ sowie in den Diaziridinen 154⁶⁵ und 155¹¹⁵.

* Prof. H. Nöth

Abbildung 12: Bindungslängen in 151

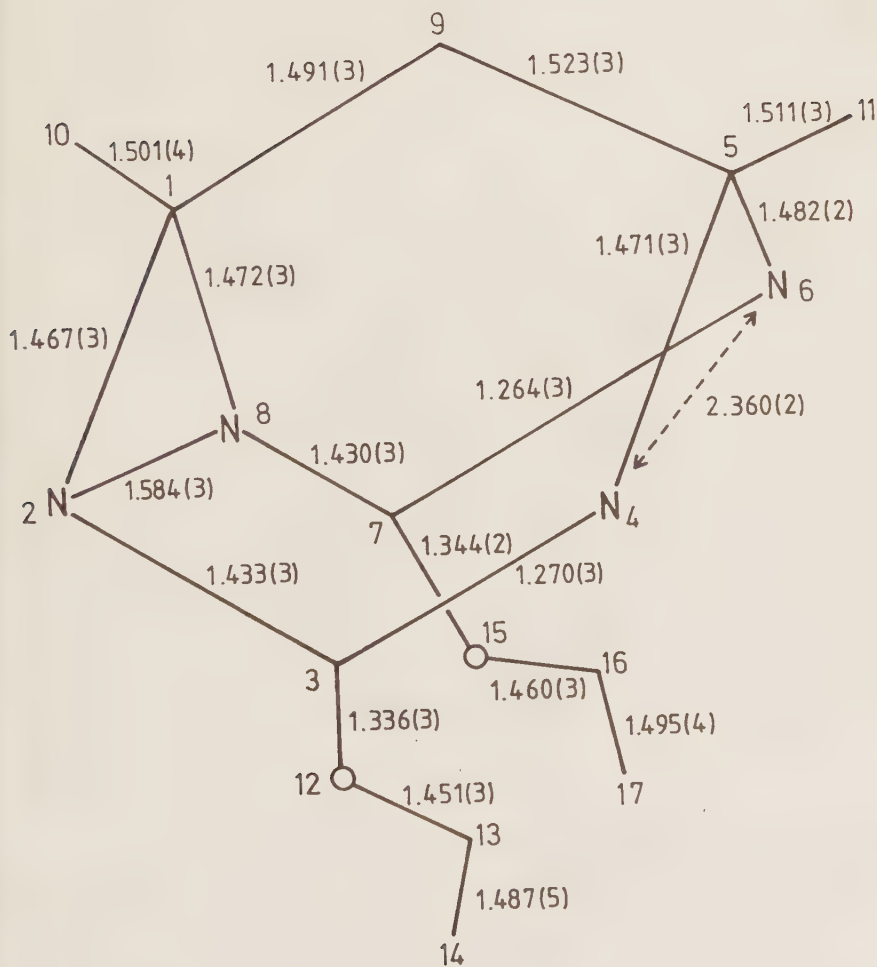
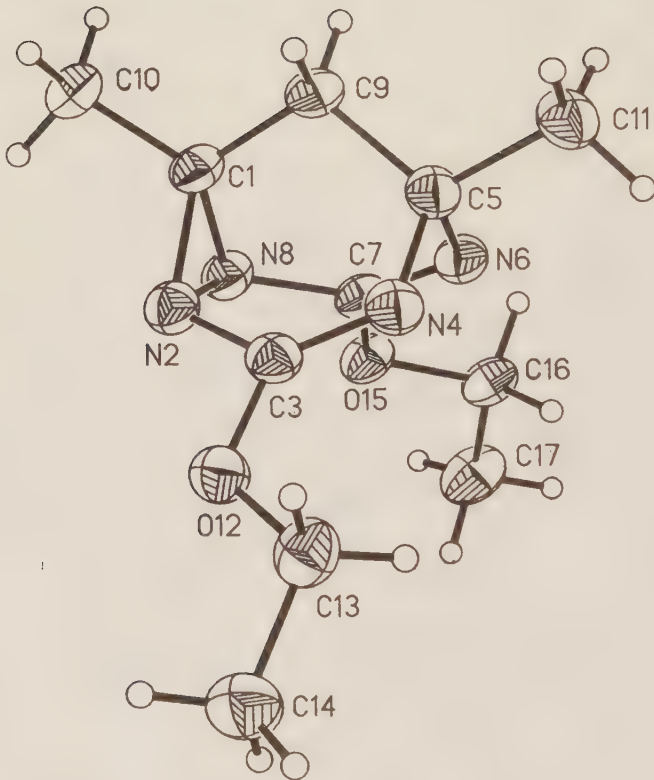
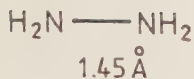
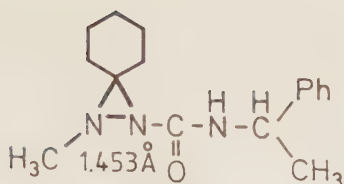


Abbildung 13: ORTEP-Darstellung von 151

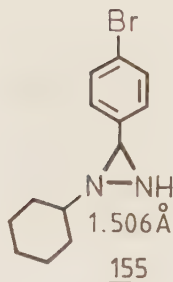




153

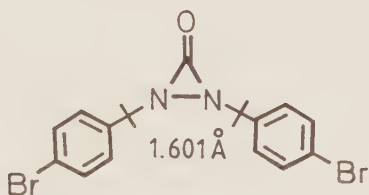


154



155

und erreicht fast den Wert der extrem langen N-N-Bindung im Diaziridinon **156**⁶⁶ (1.601 Å).

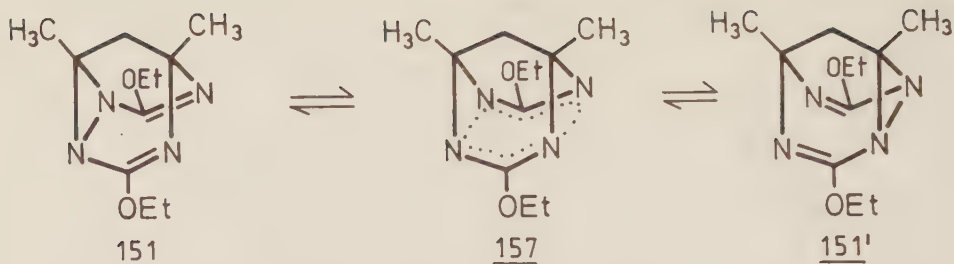


156

Da jedoch aus der Bindungsfixierung im Kristall, für die Kristallphänomene verantwortlich sein können, keine endgültige Aussage getroffen werden kann, ob **151** in Lösung einen bishomoaromatischen Grundzustand besitzt, sollten Tieftemperatur-NMR-Messungen Aufschluß darüber geben.

3.3.4. Tieftemperatur-NMR-Messungen von **151**

Wie aus dem ¹³C-NMR-Spektrum hervorgeht, zeigt **151** bei Raumtemperatur eine schnelle Cope-Umlagerung. Für die Brückenkopf-C-Atome C-1/5 erscheint nur ein einziges Singulett bei 64.91 ppm, was für eine delokalisierte Struktur **157** oder eine auf der NMR-Zeitskala sehr schnelle (Mittelwertsignal) Umlagerung spricht.



Stellt das Signal von C-1/5 nur einen Mittelwert aus den Signalen von **151** und **151'** dar und rührt nicht von einer delokalisierten Struktur **157** her, müßte man bei tiefen Temperaturen durch Einfrieren der Umlagerung eine Linienverbreiterung erhalten, die daraus resultiert, daß C-1 und C-5 nicht mehr äquivalent sind. Im Falle des schnell umlagernden Dicyanbarbaralans **11** beginnt die Linienverbreiterung unterhalb -20°C , aus der sich im Temperaturbereich von 204–249 K eine Aktivierungsenthalpie von $\Delta G = 24.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ berechnen läßt. Da NMR-Messungen bei tiefen Temperaturen aus technischen Gründen im Hause nicht durchgeführt werden konnten, wurde eine Probe von **151** H. Günther²¹, der bereits eine Reihe von Barbaralanen NMR-spektroskopisch untersuchte, zur Verfügung gestellt. Überraschenderweise brachte eine erste Abschätzung (die Messungen sind noch nicht abgeschlossen) der Energiebarriere von **151** das Ergebnis, daß **151** nicht schneller als die bisher bekannten Barbaralane umlagert. Sowohl aufgrund der chemischen Verschiebung für die Methylgruppen-Signale als auch für die quaternären C-Atome erhält man einen ΔG -Wert von $38.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei 217 und 203 K ($-56^\circ\text{C}/-70^\circ\text{C}$). Vergleicht man diesen Wert mit dem des unsubstituierten Barbaralans (**3**) ($32.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), so erkennt man, daß durch Azasubstitution die Cope-Umlagerung um 6.7

$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ entgegen den Erwartungen verlangsamt wurde. Damit kann das Modell von Hoffmann¹²/Dewar^{13,14}, daß vier Acceptorreste an den Enden des Cope-Systems (C-2,4,6,8) die Umlagerung deutlich beschleunigen, im Falle von **151** nicht bestätigt werden.

3.3.5. Strukturaufklärung von **152**

152, das bei der Synthese von **151** in 5% Ausbeute anfällt, entsteht überraschenderweise fast quantitativ bei der Reaktion des durch Chlorierung von **150** mit zwei Äquivalenten tert-Butylhypochlorit hergestellten **158** (spektroskopische Daten siehe Tabelle 34) mit aktiviertem Zink⁶⁴ bei 160°C Ölbadtemperatur.

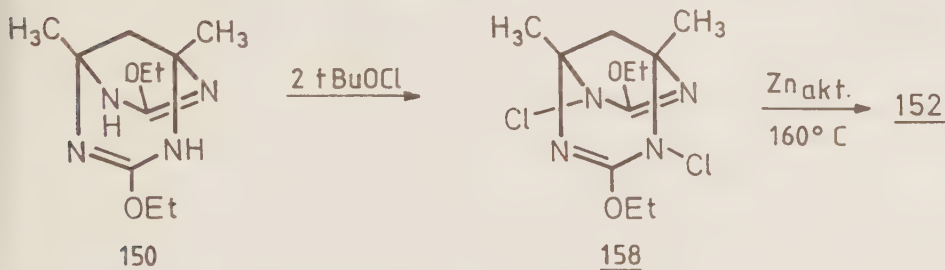


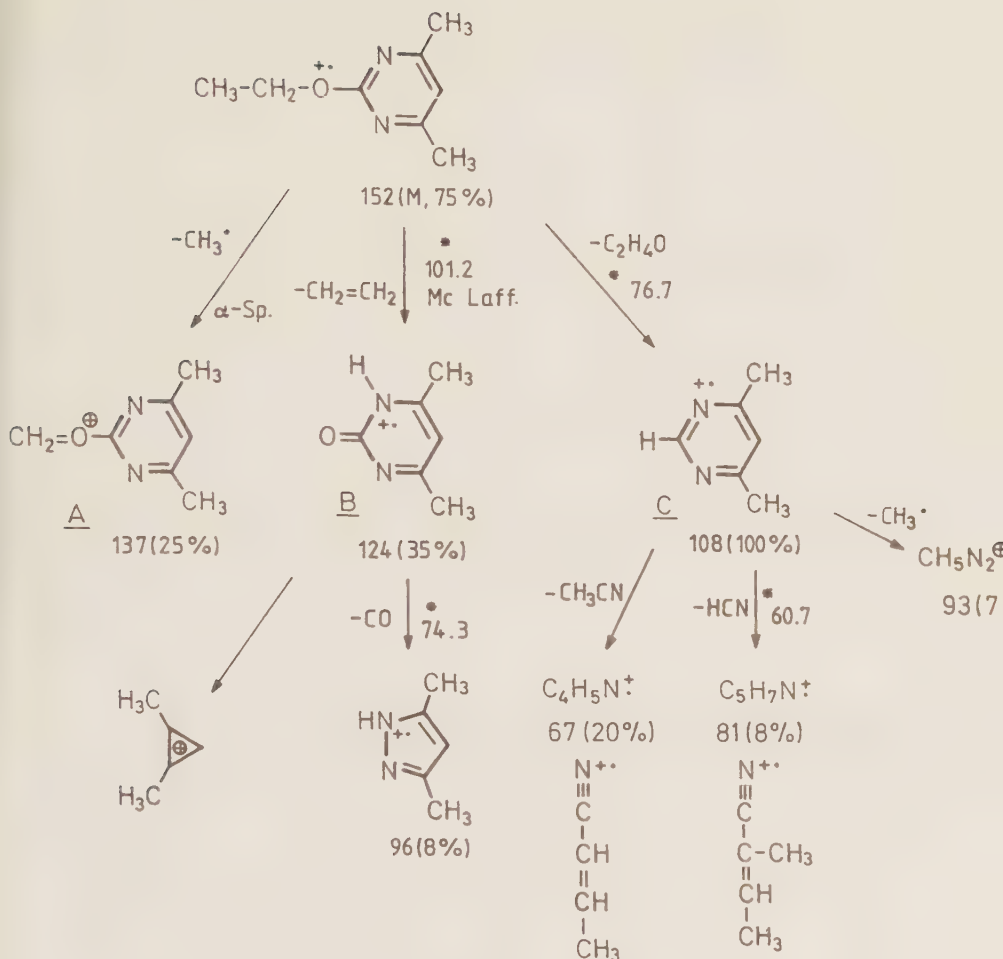
Tabelle 34: Spektroskopische Daten von **158**

¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm)	¹³ C-NMR (CDCl ₃) δ (ppm)
1.28 (t; 6H; OCH ₂ CH ₃)	14.05 (q; OCH ₂ CH ₃)
1.53 (s; 6H; CH ₃)	27.84 (q; CH ₃)
2.50 (s; 2H; CH ₂)	45.83 (t; CH ₂)
4.11 (q; 4H; OCH ₂ CH ₃)	63.85 (t; OCH ₂ CH ₃)
IR (KBr) ν (cm ⁻¹)	71.39 (s; C-1/5)
2981, 1633	154.79 (s; C-OEt)

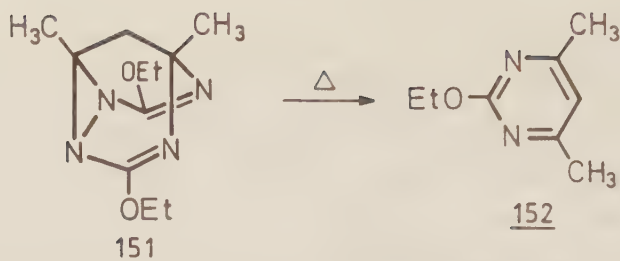
Die Tatsache, daß bei der Reaktion von 158 mit aktiviertem Zink anstelle des erwarteten Tetraazabarbaralans 151 ausschließlich 152 entsteht, läßt den Schluß zu, daß es sich bei 152 um ein thermisches Umlagerungs- oder Spaltprodukt handeln muß. Die Bestätigung dafür erhält man, wenn 151 in Substanz unter Stickstoffatmosphäre auf 140°C erhitzt wird. Das ^1H -NMR-Spektrum des Produkts zeigt neben den Signalen des Edukts 151 die Signale des Umlagerungsproduktes 152 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 35). Da aus den NMR-Spektren von 152 keine eindeutige Strukturzuordnung getroffen werden konnte, erbrachte eine detaillierte Auswertung des Massenspektrums (siehe Seite 107) einen Strukturvorschlag, mit dem die übrigen spektroskopischen Daten vereinbar sind. 152 ist demnach 4,6-Dimethyl-2-ethoxypyrimidin.

Tabelle 35: Spektroskopische Daten von 152

^1H -NMR (CDCl_3) δ (ppm)		^{13}C -NMR (CDCl_3) δ (ppm)
1.40 (t; 3H; OCH_2CH_3)		14.45 (q; OCH_2CH_3)
2.40 (s; 6H; CH_3)		23.81 (q; CH_3)
4.40 (q; 2H; OCH_2CH_3)		62.91 (t; OCH_2CH_3)
6.63 (s; 1H; vinyl. H)		113.58 (d; C-vinyl.)
IR (KBr) ν (cm^{-1})		165.04 (s; C-OEt)
2925, 1592, 1554		169.04 (s; C- CH_3)
m/e	152 (M; 75%), 137 (25%), 124 (35%), 108 (100%), 96 (8%), 93 (7%), 81 (8%), 67 (20%)	



Aus dem Radikalkation von 152 entstehen durch Abspaltung eines Methylradikals (α -Spaltung) A, durch Ethylenabspaltung (McLafferty) B, sowie durch Abspaltung von $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ C. Aus diesen Fragmenten bilden sich weitere Bruchstücke, welche oben aufgeführte Strukturen besitzen.



Um endgültige Klarheit über die Struktur von **152** zu erhalten, sollte als Vergleichsverbindung das literaturbekannte¹¹⁶ 4,6-Dimethyl-2-methoxypyrimidin (**159**) synthetisiert werden (spektroskopische Daten siehe Tabelle 36).

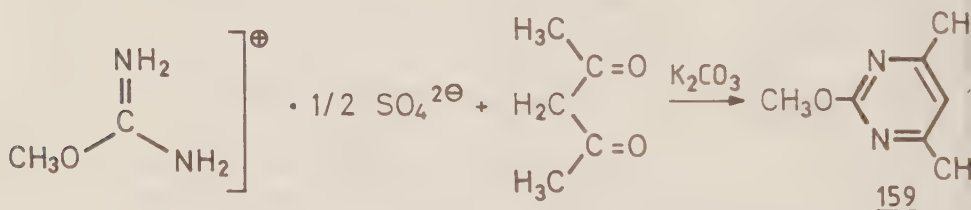


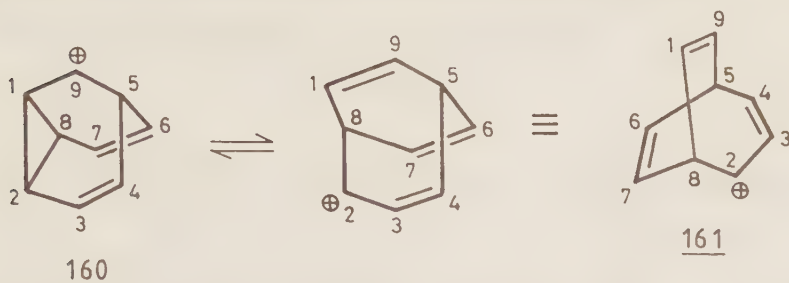
Tabelle 36: Spektroskopische Daten von **159**

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)
2.40 (s; 6H; CH_3)	23.75 (q; CH_3)
4.00 (s; 3H; OCH_3)	54.37 (q; OCH_3)
6.60 (s; 1H; vinyl. H)	113.71 (d; C-vinyl.)
	165.47 (s; C-OCH_3)
	169.07 (s; C-CH_3)

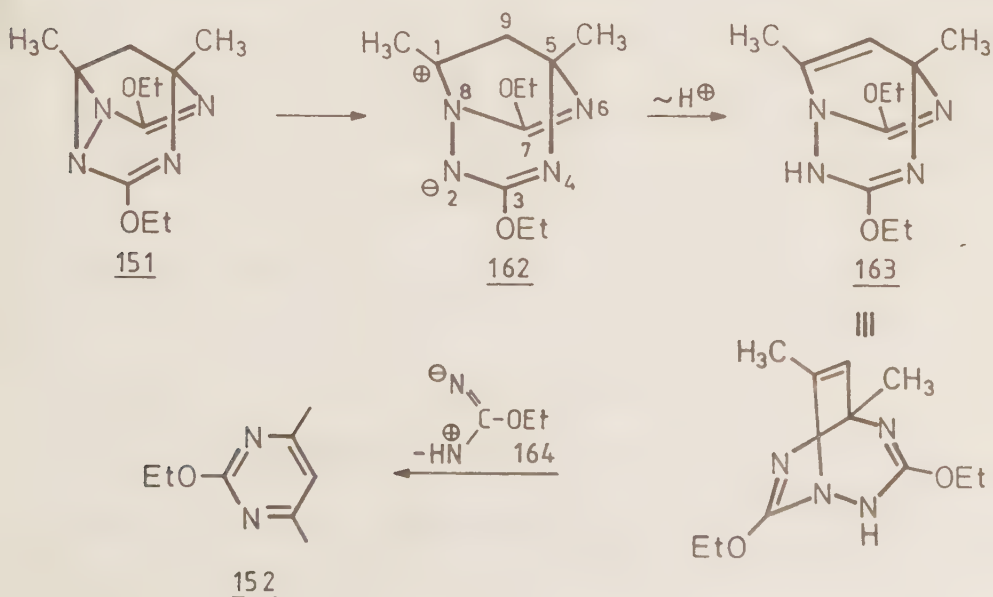
Ein Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten von **152** und **159** bestätigt, daß es sich bei **152** tatsächlich um 4,6-Dimethyl-2-ethoxypyrimidin handelt.

3.3.6. Mechanismus der Umlagerung von 151 in 152

Überträgt man die im Falle des 9-Barbaralyl-Kations^{117,118} 160



gefundene Umlagerung auf das Tetraazabarbaralan 151, so läßt sich ein plausibler Mechanismus formulieren, aus dem die Entstehung von 152 erklärt werden kann. Aus dem durch thermische C-1/N-2 Bindungsspaltung entstandenen Zwitterion 162 bildet sich durch Deprotonierung an C-9 und anschließender Protonierung an N-2 das instabile 163, welches strukturell

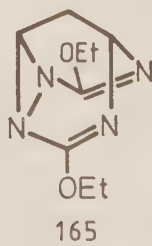


161 entspricht. Durch eine Retro-Diels-Alder Reaktion entstehen 152 und das Spaltprodukt 164. 164 bzw. dessen Folgeprodukte konnten nicht identifiziert werden. Bei der Thermolyse von 151 entstehen neben 152 nur uneinheitliche schwarze, teerige Nebenprodukte.

3.4. Versuche zur Synthese weiterer Tetraazabarbaralane

3.4.1. Allgemeines

Um den Einfluß bzw. die Donor-Stärke der Methylgruppe an den Brückenköpfen C-1/5 auf die Geschwindigkeit der Cope-Umlagerung bestimmen zu können, sollten weitere Tetraazabarbaralane synthetisiert werden. Die Synthese eines an den Brückenköpfen unsubstituierten Tetraazabarbaralans 165 stellt dazu einen wichtigen Schritt dar.



3.4.2. Synthese des 3,7-Diethoxy-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.1]nona-2,6-diens (167)

Durch Kondensation von Malondialdehyddiethylacetal mit Harnstoff in wäßrig/ethanolischer Lösung erhält man bei pH 1 nach einigen Tagen das als farblosen, schwerlöslichen Niederschlag anfallende 166 in geringen Ausbeuten¹¹². 166 läßt sich nach dem

Schmelzalkylierungsverfahren (siehe Seite 118) mit 22% Ausbeute in 167 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 37) überführen, das aus Methylenchlorid in Form von farblosen, verfilzten und schwer-löslichen Nadelchen anfällt.

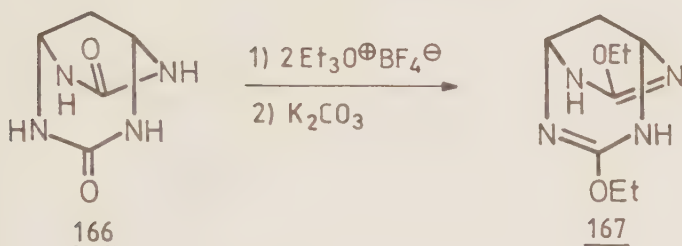


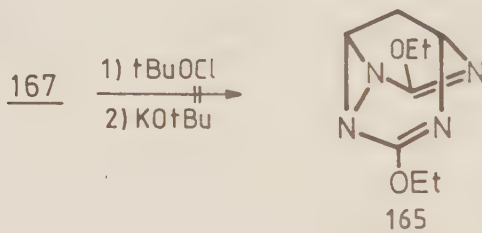
Tabelle 37: Spektroskopische Daten von 167

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)
1.23 (t; 6H; OCH_2CH_3)	14.42 (q; OCH_2CH_3)
1.96 (t; 2H; CH_2)	26.36 (t; CH_2)
4.02 (q; 4H; OCH_2CH_3)	57.85 (d; C-1/5)
4.83 (t; 2H, CH)	61.64 (t; OCH_2CH_3)
5.25 (sb; 2H; NH)	156.90 (s; C-OEt)
IR (KBr) ν (cm^{-1})	3177, 2989, 1639

3.4.3. Versuche zur Umsetzung von 167 zu 165

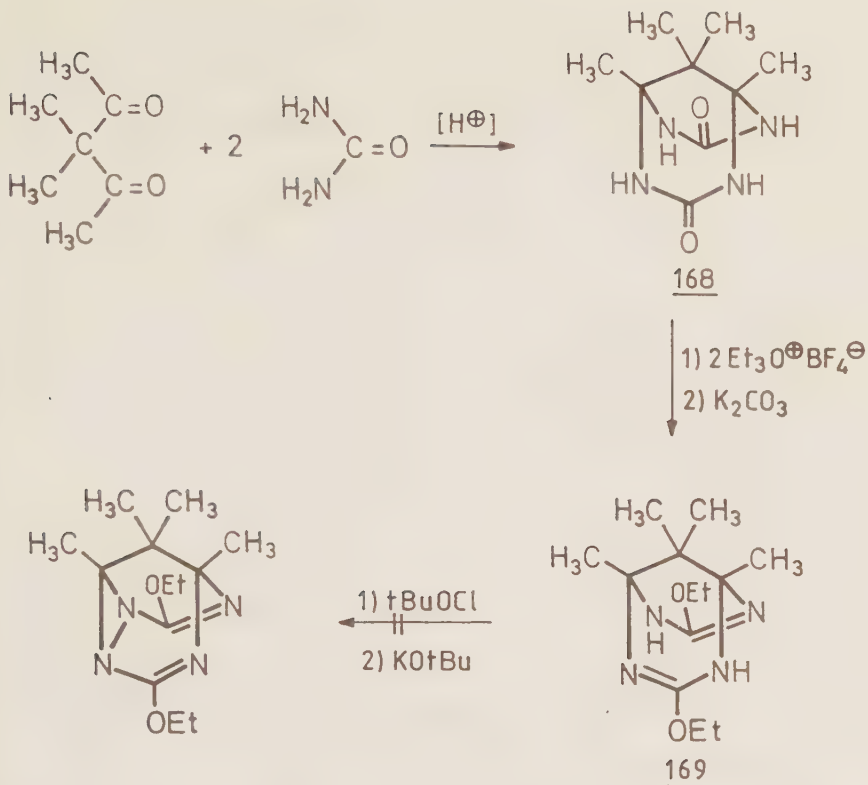
Alle Versuche, mit der üblichen Eintopfmethode (tert-Butylhypochlorit/Kalium-tert-buthylalkohol) aus 167 das Tetraaza-

barbaralan **165** zu erzeugen, schlugen fehl. Es konnte jeweils nur wieder das Edukt zurückgewonnen werden. Da aufgrund der thermischen Instabilität der Tetraazabarbaralane keine anderen Oxidationsmethoden (siehe Kapitel 1.3.3.) angewandt werden konnten, wurde der Versuch **165** zu synthetisieren, aufgegeben.



3.4.4. Versuche zur Synthese und Oxidation des 3,7-Diethoxy-2,4,6,8-tetraaza-1,5,9,9'-tetramethylbicyclo[3.3.1]nona-2,6-diens (**169**)

Läßt man eine bis pH 1 mit Salzsäure versetzte Lösung von 3,3'-Dimethylpentan-2,5-dion^{119,120} und Harnstoff in wäßrigem Ethanol stehen, so isoliert man nach mehreren Wochen in geringer Ausbeute das gewünschte farblose und schwerlösliche Kondensationsprodukt **168** (spektroskopische Daten siehe Tabelle 38), das nach der Schmelzalkylierung in 35% Ausbeute **169** (spektroskopische Daten siehe Tabelle 39) ergibt.



Die weitere Umsetzung von 169 zum entsprechenden Tetraazabarbaralan gelingt jedoch wie im Falle von 167 nicht mehr.

Tabelle 38: Spektroskopische Daten von 168

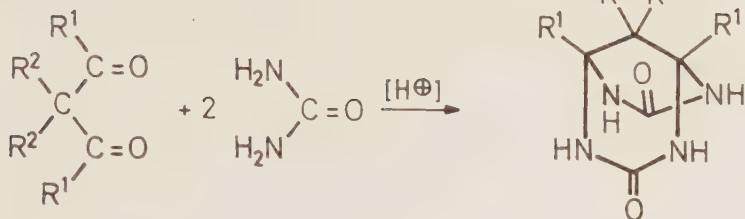
1H -NMR (CF_3CO_2H) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})
1.26 (s; 6H; CH_3)	3261, 3061, 2994, 1655
1.76 (s; 6H; CH_3)	
7.66 (sb; 4H; NH)	

Tabelle 39:Spektroskopische Daten von 169

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$) $\delta(\text{ppm})$	$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$) $\delta(\text{ppm})$
1.20 (s; 6H; CH_3)	14.12 (q; OCH_2CH_3)
1.37 (t; 6H; OCH_2CH_3)	18.02 (q; $\text{C}9-\text{CH}_3$)
1.80 (s; 6H; CH_3)	20.72 (q; $\text{C}-\text{CH}_3$)
4.50 (q; 4H; OCH_2CH_3)	37.74 (s; C-9)
5.10 (sb; 2H; NH)	64.94 (t; OCH_2CH_3)
IR (KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$	70.94 (s; C-1/5)
3168, 2984, 1644	156.90 (s; C-OEt)

3.5. Zusammenfassung der Versuchsergebnisse zur Synthese donor-acceptor substituierter Barbaralane

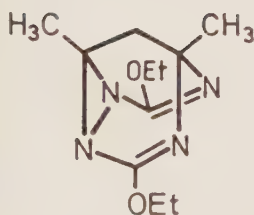
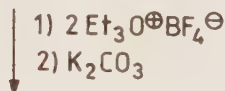
Während die Kondensation mehrerer 1,3-Diketone mit Harnstoff in unterschiedlichen Ausbeuten gelingt, führt die Oxidation der anschließend aus 149, 166 und 168 durch Schmelzalkylierung gewonnenen 3,7-Diethoxy-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.1]nona-2,6-diene 150, 167 und 169 nur im Falle von 150 zum Erfolg.



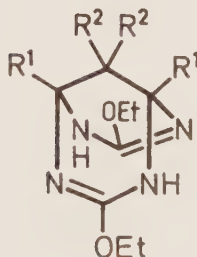
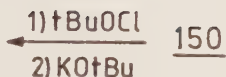
149: $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{H}$

166: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$

168: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$



151



150: $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{H}$

167: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$

169: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$

151, das im Kristall lokalisierte Bindungen besitzt, zeigt bei Raumtemperatur eine schnelle Cope-Umlagerung. Aus NMR-Tief-temperaturmessungen geht hervor, daß sich **151** entgegen den Erwartungen nicht schneller als die bisher bekannten Barbaralane umlagert ($\Delta G = 38.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Die theoretischen Voraussagen von Hoffmann¹² und Dewar^{13,14}, daß Acceptorsubstituenten an C-2/4/6/8 und Donorsubstituenten an C-1/5 der Barbaralane die Aktivier-

ungsenergie beträchtlich verringern, konnte am Beispiel von **151**
nicht bestätigt werden.

C Experimenteller Teil

Analytik

^1H -NMR-Spektren: Varian EM 360 (60 MHz), Bruker WP 80 (80 MHz).

^{13}C -NMR-Spektren: Bruker WP 80 (20.15 MHz).

Alle NMR-Spektren wurden gegen Tetramethylsilan als internen Standard gemessen.

IR-Spektren: Perkin-Elmer, Modelle 125 und 157, Bruker IFS 45.

Massenspektren: AEI, Ms 902.

Schmelzpunkte: Büchi SMP-20, Reichert Thermovar; die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Elementaranalysen: Mikrochemisches Labor des Instituts für Organische Chemie der Ludwigs-Maximilians-Universität München.

Allgemeine experimentelle Hinweise

Die Versuche mit sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden in ausgeheizten Geräten unter Schutzgas durchgeführt.

Alle Lösungsmittel wurden nach üblichen Standardvorschriften^{121,122} absolutiert.

Die Ausbeuten sind nicht optimiert.

Wurden bei den verwendeten Ausgangsverbindungen keine Literaturzitate im allgemeinen oder experimentellen Teil angegeben, sind die Chemikalien im Handel erhältlich.

Allgemeines Verfahren zur Schmelzalkylierung von 3,7-Dioxo-2,4,6,8-tetraaza[3.3.0]octanen und 3,7-Dioxo-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.1]nonanen

In einem ausgeheizten Schlenkkolben werden 1.0 Moläquivalente des entsprechenden Dions und 2.0 Moläquivalente Triethyloxoniumtetrafluoroborat unter Stickstoff gut vermenzt und der Kolben in ein ca. 100°C heißes Ölbad getaucht. Der Schmelzvorgang, der nach etwa 1 min beginnt, wird so lange fortgesetzt, bis die anfangs dünnflüssige Masse wieder zäh wird. Die Dauer des Schmelzvorganges beträgt ca. 10 min. Nach dem Abkühlen der Schmelze läßt man portionsweise 1.0 Moläquivalente einer 50proz. wäßrigen Pottaschelösung in den Kolben einfließen (Aufschäumen durch CO₂-Entwicklung). Man läßt 1 h lang stehen und rührt anschließend die Masse 1 h mit Chloroform gut durch. Die unlöslichen Salze werden durch Filtrieren abgetrennt und die Chloroformphase mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der zurückgebliebene Festkörper umkristallisiert. Zur Umkristallisation eignen sich besonders Methylenchlorid und Acetonitril.

1. 2,6-Diethoxy-4,8-pentamethylen-1,3,5,7-tetrazocin (56)

1.80 g (6.80 mmol) 55 wurden in 700 ml wasserfreiem Methylenchlorid gelöst und unter Lichtausschluß und Stickstoffatmosphäre 0.73 g (6.80 mmol) tert-Butylhypochlorit zugefügt. Nach 15 min. Rühren bei Raumtemp. wurden langsam 0.76 g (6.80 mmol) Kaliumtert-butylalkoholat zugegeben. Nach weiteren 30 min Rühren wurde die Lösung 2 mal mit Wasser ausgeschüttelt, die organische gelbliche Phase abgetrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das

nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. zurückgebliebene gelbliche Öl wurde in Ether aufgenommen und von den unlöslichen Komponenten abfiltriert. Nach mehrmaligem Umlösen aus heißem Cyclohexan und anschließendem Filtrieren setzte nach einigen Wochen langsamen Verdunstens des Lösungsmittels Kristallisation ein. Farblose, rechteckige Kristalle; Ausb. 1.60 g (89%); Schmp. 64 - 65°C.

$C_{13}H_{20}N_4O_2$	Ber.	C	59.02	H	7.63	N	21.20
(264.3)	Gef.	C	59.22	H	7.79	N	21.09

2. **3a,6a-Dihydro-2,5-dipyrrolidino-3a,6a-pentamethylen-1,4-H-imidazo[5,4-d]imidazol (66)**

1.50 g (5.63 mmol) 55 wurden in 20 ml Pyrrolidin 1 d lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen der klaren Lösung bildete sich ein farbloser, verfilzter Niederschlag, der abgesaugt und mehrmals mit Chloroform und dann mit Ether gewaschen wurde. Farblose, verfilzte Nadeln; Ausb. 1.40 g (78%); Schmp. 273 -275°C (Zers.).

$C_{17}H_{28}N_6$	Ber.	C	64.52	H	8.92	N	26.56
(316.5)	Gef.	C	64.79	H	9.08	N	26.39

3. **2,6-Dipyrrolidino-4,8-pentamethylen-1,3,5,7-tetrazocin (67)**

1.50 g (4.74 mmol) 66 wurden in 100 ml wasserfreiem Methylenchlorid suspendiert und unter Lichtausschluß 1.03 g (9.50 mmol) tert-Butylhypochlorit zugefügt. Nach 15 min. Rühren bei Raumtemp. wurde aus der klaren Lösung das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es entstand ein gelbliches Öl, das beim Erkalten kristallisierte.

Die hydrolyseempfindliche Kristallmasse wurde mit 0.61 g (9.50 mmol) aktiviertem Zink gut vermengt und im Ölbad erhitzt. Bei 160°C erfolgte eine heftige Reaktion. Die erkaltete Schmelze wurde mit n-Pentan extrahiert, die Pentanlösung 2 mal mit Wasser ausgeschüttelt und nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es resultierte ein bräunliches Öl, das weder durch Umkristallisieren noch durch Kugelrohrdestillation gereinigt werden konnte. Braunes Öl; Ausb. 1.10 g (73%).

$C_{17}H_{26}N_6$	Ber.	C	64.49	H	8.33	N	26.73
(314.4)	Gef.	C	63.69	H	8.68	N	24.97

4. 1,4-Dichlor-2,5-diethoxy-3a,6a-dihydro-3a,6a-tetramethylenimidazo[5,4-d]imidazol (71)

2.52 g (10.0 mmol) 70 wurden in 150 ml wasserfreiem Methylenchlorid suspendiert und unter Lichtausschluß 2.17 g (20.0 mmol) tert-Butylhypochlorit zugefügt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand, ein hellgelbes Öl, erstarrte beim Erkalten. Die Kristallmasse wurde aus Petrolether umkristallisiert. Farblose, rechteckige Kristalle; Ausb. 3.13 g (96%); Schmp. 131°C.

$C_{12}H_{18}Cl_2N_4O_2$	Ber.	C	45.00	H	5.66	N	17.47
(321.2)	Gef.	C	45.27	H	5.79	N	17.65

Allgemeine Methoden zur Synthese von Tetrazocinen; am Beispiel:

5. 2,6-Diethoxy-4,8-tetramethylen-1,3,5,7-tetrazocin (72)

Variante A: 1.60 g (5.00 mmol) **71** wurden in 50 ml wasserfreiem THF gelöst. Zu der auf -78°C gekühlten Lösung wurde innerhalb 30 min eine Lösung von 1.50 g (10.0 mmol) Naphthalinnatrium in THF getropft. Die auf Raumtemp. erwärmte Lösung wurde mit Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Durch Sublimation bei $30^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr wurde das entstandene Naphthalin vom Produkt abgetrennt. Wie im Falle von **56** konnten von dem zurückgebliebenen gelblichen Öl durch mehrmaliges Umlösen und Filtrieren aus heißem Cyclohexan Kristalle erhalten werden. Farblose Kristalle; Ausb. 0.90 g (51%); Schmp. $50 - 52^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$	Ber.	C 57.59	H 7.15	N 22.37
(252.2)	Gef.	C 57.68	H 7.41	N 22.18

Variante B: 0.80 g (2.50 mmol) **71** wurden mit 0.16 g (2.50 mmol) aktiviertem Zink vermenzt und langsam erhitzt. Bei 160°C erfolgte eine heftige Reaktion. Das Reaktionsgemisch wurde in Ether aufgenommen und filtriert. Die Etherphase wurde mit Wasser ausgeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das entstandene Öl wurde wie bei Variante A aufgearbeitet. Ausb. 0.35 g (58%).

Variante C: 0.80 g (2.50 mmol) **71** wurden in 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid gelöst und die Lösung mit 0.56 g (5.00 mmol) Kalium-tert-butylalkoholat versetzt. Nach 1 h Rühren bei Raum-

temp. wurde 2 mal mit Wasser ausgeschüttelt und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Das nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. entstandene Öl wurde wie bei Variante A aufgearbeitet. Ausb. 0.45 g (71%).

Variante D: 0.48 g (1.9 mmol) **70** wurden in 100 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und mit einer Spatelspitze Azabisobutyronitril sowie 0.63 g (3.8 mmol) NBS über Nacht unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde filtriert, die Lösung mit Wasser ausgeschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. zurückgebliebene Öl wurde wie bei Variante A weiterbehandelt. Ausb. 0.26 g (56%).

Variante E: 1.27 g (5.00 mmol) **70** wurden in 500 ml wasserfreiem Methylenchlorid gelöst und unter Lichtabschluß der auf -20°C gekühlten Lösung 0.54 g (5.00 mmol) tert-Butylhypochlorit zugesetzt. Nach 15 min. Rühren wurde die Lösung mit 0.56 g (5.00 mmol) Kalium-tert-butylalkoholat versetzt und nach 1 h 2 mal mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Das nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhaltene gelbliche Öl wurde wie bei Variante A aufgearbeitet. Ausb. 1.52 g (87%).

Variante F: 1.27 g (5.00 mmol) **70** wurden in 500 ml wasserfreiem THF suspendiert und 1.12 g (10.0 mmol) Kalium-tert-butylalkoholat zugefügt. Zu der sofort klaren Lösung wurde unverzüglich eine Lösung von 5.00 g (20.0 mmol) Iod in THF getropft. Aus der nach 2 h fast entfärbten Lösung wurde das Lösungsmittel i. Vak. ent-

fernt, der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen und der Feststoff abfiltriert. Die Methylenchloridphase wurde mit Natriumthiosulfatlösung zum Entfernen überschüssigen Iods und anschließend 2 mal mit Wasser ausgeschüttelt. Das nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhaltene Öl wurde wie bei Variante A aufgearbeitet. Ausb. 0.53 g (42%).

Variante G: Versuchsdurchführung wie Variante F mit 0.24 g (10.0 mmol) Natriumhydrid als Base. Bei gleicher Ansatzgröße Ausb. 0.45 g (36%).

6. 2,5-Diethoxy-3a,6a-dihydro-3a,6a-(2,2'-diphenylen)-1,4-H-imidazo[5,4-d]imidazol (76)

Nach dem Schmelzalkylierungsverfahren (s. S. 118) aus 10.0 g (34.2 mmol) 75 und 13.0 g (68.4 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat. Das Rohprodukt wurde aus Methylenchlorid umkristallisiert. Farblose, verfilzte Nadeln; Ausb. 1.20 g (10%); Schmp. 255 - 257°C.

$C_{20}H_{20}N_4O_2$	Ber.	C	68.75	H	5.79	N	16.08
(348.4)	Gef.	C	68.49	H	5.81	N	16.26

7. 2-Hydroxycyclopent-2-enylidenharnstoff (82)

3.50 g (3.61 mmol) 1,2-Cyclopentandion und 5.00 g (8.30 mmol, Überschuß) Harnstoff wurden in 100 ml Ethanol gelöst und mit 1 ml 40proz. wässriger Tetrafluorborsäure versetzt. Anschließend wurde 5 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der gebildete dunkle Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser und Aceton gewaschen und

über Calciumchlorid getrocknet. Farbloser, kristalliner Feststoff; Ausb. 0.9 g (17%); Schmp. 282°C.

$C_6H_8N_2O_2$	Ber.	C	51.42	H	5.75	N	19.99
(140:1)	Gef.	C	51.71	H	5.98	N	19.69

8. 2,5-Dioxo-3a,6a-trimethylen-1,3,5,7-tetraazahexahydroimido-
zo[5,4-d]imidazol (83)

4.90 g (50.0 mmol) 1,2-Cyclopentandion und 6.00 g (0.10 mmol) Harnstoff wurden in 300 ml wasserfreiem Benzol am Wasserabscheider unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und während 3 h portionsweise mit insgesamt 3 ml etherischer Tetrafluorborsäure versetzt. Nach Beendigung der Wasserabscheidung (ca. 4 h) wurde das Lösungsmittel abdekantiert und der an der Kolbenwand festhaftende dunkle Rückstand mehrmals bis zur Farblosigkeit mit Wasser und Aceton gewaschen. Fast farbloses Pulver; Ausb. 2.40 g (26%); Schmp. >300°C.

$C_7H_{10}N_4O_2$	Ber.	C	46.15	H	5.53	N	30.75
(182.2)	Gef.	C	45.71	H	5.68	N	30.61

9. 2,5-Diethoxy-3a,6a-dihydro-3a,6a-trimethylen-1,4-H-imido-
zo[5,4-d]imidazol (84)

Nach dem Schmelzalkylierungsverfahren (s. S. 118) aus 5.00 g (27.4 mmol) 83 und 10.4 g (54.8 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat. Farblose Nadeln aus Acetonitril; Ausb. 3.20 g (50%); Schmp. 217°C.

$C_{11}H_{18}N_4O_2$	Ber.	C	55.54	H	7.61	N	23.51
(238.3)	Gef.	C	55.86	H	7.63	N	23.27

10. 2,6-Diethoxy-4,8-trimethylen-1,3,5,7-tetrazocin (85)

2.00 g (8.40 mmol) **84** wurden in 700 ml wasserfreiem Methylenchlorid gelöst und die Lösung unter Lichtausschluß mit 0.91 g (8.40 mmol) tert-Butylhypochlorit versetzt. Nach 15 min. Rühren wurden 0.93 g (8.40 mmol) Kalium-tert-butylalkoholat zugefügt. Die Lösung wurde 3 h lang bei Raumtemp. gerührt, danach 2 mal mit Wasser ausgeschüttelt und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das erhaltene hellbraune Öl einer Kugelrohrdestillation unterworfen. Farbloses Öl bei 160°C/0.1 Torr; Ausb. 1.10 g (55%).

$C_{11}H_{16}N_4O_2$	Ber.	C	55.92	H	6.83	N	23.71
(236.3)	Gef.	C	56.12	H	6.91	N	23.97

11. 2,5-Dioxo-3a,6a-(1,8-naphthylen)-1,3,5,7-tetraazahexahydroimidazo[5,4-d]imidazol (89)

Eine mit 10 ml Trifluoressigsäure versetzte Suspension von 18.2 g (0.1 mol) Acenaphthenchinon und 12.0 g (0.2 mol) Harnstoff wurden am Wasserabscheider unter Rückfluß 18 h lang zum Sieden erhitzt bis sich kein Wasser mehr abschied. Der Kristallbrei wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, anschließend mit Methanol ausgekocht, erneut abgesaugt und an der Luft getrocknet. Farbloses Pulver aus DMF; Ausb. 15.1 g (57%); Schmp. >300°C.

$C_{14}H_{10}N_4O_2$	Ber.	C	63.15	H	3.79	N	21.04
(266.3)	Gef.	C	63.07	H	4.13	N	21.02

12. 2,5-Diethoxy-3a,6a-dihydro-3a,6a-(1,8-naphthylen)-1,4-H-imidazo[5,4-d]imidazol (90)

Nach dem Schmelzalkylierungsverfahren (s. S. 118) aus 10.0 g (37.6 mmol) **89** und 14.3 g (75.2 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat. Farblose, rechteckige Kristalle aus Acetonitril; Ausb. 4.50 g (37%); Schmp. 208°C.

$C_{18}H_{18}N_4O_2$	Ber.	C	67.06	H	5.63	N	16.79
(322.4)	Gef.	C	66.85	H	5.55	N	16.50

13. 2,6-Diethoxy-4,8-(1,8-naphthylen)-1,3,5,7-tetrazocin (91)

0.64 g (2.00 mmol) **90** wurden in 300 ml wasserfreiem Methylenchlorid gelöst und unter Lichtausschluß 0.21 g (2.00 mmol) tert-Butylhypochlorit zugefügt. Nach 30 min. Rühren bei Raumtemp. wurden 0.22 g (2.00 mmol) Kalium-tert-butylalkoholat zugegeben. Die gelbliche Lösung wurde über Nacht gerührt, 2 mal mit Wasser ausgeschüttelt und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde ein gelber Schaum erhalten, der in Ether aufgenommen und filtriert wurde. Das nach dem erneuten Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhaltene Öl wurde in heißem Cyclohexan gelöst und filtriert. Beim langsamen Abkühlen der Lösung setzte Kristallisation ein. Igelförmig kristallisierende, gelbe Nadelchen; Ausb. 0.40 g (63%); Schmp. 78°C.

$C_{18}H_{16}N_4O_2$	Ber.	C	67.49	H	5.03	N	17.49
(320.3)	Gef.	C	66.91	H	5.42	N	17.41

14. 4-Amino-6-(2-carboxyphenyl)-s-triazin-2-on (92)

5.00 g (37.9 mmol) Benzocyclobutendion und 6.82 g (95.0 mmol, Überschuß) Harnstoff wurden in 400 ml wasserfreiem Toluol gelöst und 15 Tropfen Trifluoressigsäure zugesetzt. Nach 3 h Erhitzen unter Rückfluß zum Sieden am Wasserabscheider hatte sich am Kolbenboden ein zähes Öl gebildet, das nach Abgießen des Lösungsmittels und Übersichten mit Wasser kristallisierte. Die gelbe Kristallmasse wurde mit Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet. Gelbes Pulver; Ausb. 3,00 g (34%); Schmp. 238°C (Zers.).

$C_{10}H_8N_4O_3$	Ber.	C	51.73	H	4.48	N	24.13
(232.2)	Gef.	C	52.03	H	4.54	N	23.96

15. 2-Amino-4-(2-carboxyphenyl)-6-ethoxy-s-triazin (94)

2.32 g (10.0 mmol) 92 wurden mit 1.90 g (10.0 mmol) Triethylxoniumtetrafluoroborat unter Stickstoff bei einer Ölbadtemperatur von 105°C innerhalb von 10 min zusammengeschmolzen. Die erkaltete Schmelze wurde portionsweise mit 1.40 g (5.00 mmol) einer 50proz. Pottaschelösung versetzt und mit Chloroform gerührt. Die unlöslichen Salze wurden abgetrennt, die Chloroformlösung mit Wasser ausgeschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. blieb eine gelbliche Kristallmasse zurück, die aus Acetonitril umkristallisiert wurde. Farblose, rechteckige Kristalle; Ausb. 0.94 g (36%); Schmp. 218 - 219°C.

$C_{12}H_{12}N_4O_3$	Ber.	C	55.48	H	4.65	N	21.53
(260.3)	Gef.	C	55.74	H	4.74	N	21.50

16. 3a,6a-Bis-(brommethyl)-2,5-dioxohexahydroimidazo[5,4-d]imidazol (99)

3.00 g (12.3 mmol) 1,4-Dibromdiacetyl wurden in 50 ml Aceton gelöst und eine Lösung von 1.60 g (26,0 mmol, Überschuß) Harnstoff in 30 ml Wasser zugefügt. Nach Ansäuern mit 3 Tropfen konzentrierter Salzsäure wurde die Lösung stehengelassen. Nach 1 Woche wurde der gebildete farblose Niederschlag abgesaugt, mehrmals mit Wasser und Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet. Farbloses Pulver; Ausb. 1.80 g (44%); Schmp. >300°C.

$C_6H_8Br_2N_4O_2$	Ber.	C	21.94	H	2.46	N	17.08
(327.9)	Gef.	C	22.29	H	2.64	N	16.94

17. 3a,6a-Bis-(brommethyl)-2,5-diethoxy-3a,6a-dihydro-1,4-H-imidazo[5,4-d]imidazol (100)

Nach dem Schmelzalkylierungsverfahren (s. S. 118) aus 5.00 g (15.2 mmol) 99 und 5.80 g (30.4 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat. Das braune Rohprodukt wurde mehrmals aus Acetonitril umkristallisiert. Farblose Kristalle; Ausb. 2.85 g (49%); Schmp. 171 - 173 °C (Zers.).

$C_{10}H_{16}Br_2N_4O_2$	Ber.	C	31.27	H	4.20	N	14.59
(384.0)	Gef.	C	31.21	H	4.34	N	14.72

18. 3a,6a-Bis-(brommethyl)-1,4-dichlor-2,5-diethoxy-3a,6a-dihydroimidazo[5,4-d]imidazol (102)

0.95 g (2.44 mmol) 100 wurden in 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid suspendiert und unter Lichtausschluß 0.54 g (4.90 mmol) tert-Butylhypochlorit zugefügt. Die gelbliche, klare Lösung wurde

bis zur Trockne eingeengt und der gelbe Rückstand aus Petrolether umkristallisiert. Farblose Kristalle; Ausb. 1.05 g (95%); Schmp. 118°C.

$C_{10}H_{14}Br_2Cl_2N_4O_2$	Ber.	C	26.76	H	3.10	N	12.42
(453.0)	Gef.	C	26.51	H	3.11	N	12.37

19. 4,8-Bis-(brommethyl)-2,6-diethoxy-1,3,5,7-tetrazocin (103)

1.00 g (2.20 mmol) 102 wurden unter Stickstoff mit 0.28 g (4.40 mmol) aktiviertem Zink gut verrieben und die Mischung im Ölbad erhitzt. Bei 130°C erfolgte eine heftige Reaktion. Die erkaltete Schmelze wurde in Ether aufgenommen und filtriert. Die Lösung wurde mit Wasser ausgeschüttelt, das Lösungsmittel nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat i. Vak. entfernt und das gelbliche Öl aus Cyclohexan umgelöst. Kristalle waren nicht zu erhalten. Gelbes Öl; Ausb. 0.67 g (73%);

$C_{10}H_{14}Br_2N_4O_2$	Ber.	C	31.44	H	3.69	N	14.66
(382.0)	Gef.	C	30.98	H	3.78	N	14.02

20. 3a,6a-Bis-(carboxymethyl)-2,5-dioxohexahydroimidazo[5,4-d]-imidazol (104)

18.0 g (0.3 mol, Überschuß) Harnstoff und 21.0 g (0.1 mol) Dihydroxybernsteinsäuremethylester wurden in 160 ml methanolischer Salzsäure (pH 3) 2 h lang im Autoklaven auf 100°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden die gebildeten farblosen Kristalle abgesaugt, mehrmals mit Wasser und Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet. Farblose Nadeln; Ausb. 6.95 g (22.5%); Schmp. >330°C.

$C_8H_{10}N_4O_2$	Ber.	C	37.22	H	3.90	N	21.69
(258.2)	Gef.	C	36.93	H	4.14	N	21.52

21. 3a,6a-Bis-(carboxymethyl)-2,5-diethoxy-3a,6a-dihydro-1,4-H-imidazo[5,4-d]imidazol (105)

Nach dem Schmelzalkylierungsverfahren (s. S. 118) aus 4.20 g (16.2 mmol) 104 und 6.20 g (32.4 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat. Das schwach rosafarbene Rohprodukt wurde aus Acetonitril umkristallisiert. Farblose, rechteckige Kristalle; Ausb. 2.10 g (42%); Schmp. 212 - 214°C.

$C_{12}H_{18}N_4O_6$	Ber.	C	45.86	H	5.77	N	17.83
(314.3)	Gef.	C	46.16	H	5.73	N	17.63

22. 4,8-Bis-(carboxymethyl)-2,6-diethoxy-1,3,5,7-tetrazocin (107)

Eine Lösung von 1.70 g (5.41 mmol) 105 in 200 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurde unter Lichtausschluß mit 0.49 g (5.41 mmol) tert-Butylhypochlorit versetzt. Nach 30 min. Rühren bei Raumtemp. wurden 0.61 g (5.41 mmol) Kalium-tert-butylalkoholat zugefügt. Nach weiteren 1 h Rühren wurde die Lösung mit Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. zurückgebliebene Öl einer Kugelrohrdestillation unterworfen. Farbloses Öl bei 200°C/0.1 Torr; Ausb. 1.57 g (93%).

$C_{12}H_{16}N_4O_6$	Ber.	C	46.15	H	5.16	N	17.84
(312.3)	Gef.	C	45.98	H	5.02	N	17.52

23. Allgemeine Versuchsvorschrift zur Synthese von 2,5-Diethoxyimidazo[5,4-d]imidazolyl-Dianionen; Beispiel 122a:

23a. Reduktion von 56

Variante A: Zu der blauen Lösung von 0.78 g (10.0 mmol) Kalium in flüssigem Ammoniak wurde bei -40°C eine Lösung von 1.32 g (5.00 mmol) **56** in wenig (ca. 5 ml) wasserfreiem THF getropft. Aus der nach dem Zutropfen entfärbten Lösung bildete sich ein farbloser Niederschlag, der über eine Fritte abgesaugt, mit THF nachgewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurde. Farbloses, hygroskopisches Pulver; Ausb. 1.02 g (60%).

Variante B: Zu der auf -78°C gekühlten Lösung von 1.32 g (5.00 mmol) **56** in wasserfreiem THF wurde eine frisch bereitete Lösung von 1.50 g (10.0 mmol) Naphthalinnatrium in THF getropft. An der Eintropfstelle entfärbte sich die dunkelgrüne Naphthalinnatriumlösung. Nach Beendigung des Zutropfens wurde die Lösung auf Raumtemp. kommen gelassen, der gebildete Niederschlag über eine Fritte abgesaugt und mit THF nachgewaschen. Nach dem Trocknen des Niederschlags im Hochvakuum resultierte ein farbloses, hygroskopisches Pulver; Ausb. 0.80 g (51%).

23b. Deprotonierung von 55

1.33 g (5.00 mmol) **55** wurde in 150 ml wasserfreiem THF suspendiert und 1.12 g (10.0 mmol) Kalium-tert-butylalkoholat zugefügt. Aus der sofort klaren Lösung fiel nach kurzer Zeit eine farbloser Niederschlag aus, der nach mehreren Stunden über eine Fritte abgesaugt, mit THF nachgewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurde. Farbloses hygroskopisches Pulver; Ausb. 1.40 g (82%).

24. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung von Imidazo[5,4-d]imidazolyl-Dianionen mit Elektrophilen; Beispiel 126a:

1.71 g (5.00 mmol) **122a** wurden in wasserfreiem THF suspendiert und bei Raumtemp. 2.20 g (15.0 mmol, Überschuß) Methyljodid zugefügt. Nach 4 h Rühren bei Raumtemp. wurde von den gebildeten anorganischen Salzen abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der ölige Rückstand wurde in Ether aufgenommen, filtriert, mit Wasser ausgeschüttelt und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. resultierte ein farbloses, langsam durchkristallisierendes Öl, das aus Petrolether umkristallisiert wurde. Ausb. 1.67 g (85%).

25. Dikalium-3,7-dimethoxy-1,5-dimethyl-2,4,6,8-tetracarboxymethylbicyclo[3.3.0]octadiendiid (134)

Zu einer Lösung von 2.16 g (5.00 mmol) **133** in wasserfreiem THF wurden 1.12 g (10.0 mmol) Kalium-tert-butylalkoholat zugefügt. Nach kurzer Zeit bildete sich aus der roten Lösung ein gelber Niederschlag, der nach 3 h Alterung über eine Fritte abgetrennt, mit THF gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurde. Gelbes, hygroskopisches Pulver; Ausb. 1.40 g (55%).

26. 3,7-Diethoxy-1,5-dimethyl-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.1]nona-2,6-dien (150)

Nach dem Schmelzalkylierungsverfahren (s. S. 118) aus 10.0 g (54.3 mmol) **149** und 20.6 g (0.11 mol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat. Farblose, rautenförmige Kristalle aus Acetonitril; Ausb. 6.10 g (47%); Schmp. 219°C.

$C_{11}H_{20}N_4O_2$	Ber.	C	54.98	H	8.39	N	23.32
(240.3)	Gef.	C	55.23	H	8.44	N	23.43

27. 3,7-Diethoxy-1,5-dimethyl-2,4,6,8-tetraazabarbaralan (151)

4.00 g (16.5 mmol) 150 wurden in 600 ml wasserfreiem Methlenchlorid gelöst und bei Raumtemp. unter Lichtausschluß 1.78 g (16.5 mmol) tert-Butylhypochlorit zugefügt. Nach 1 h Rühren wurde die Lösung mit 1.87 g (16.5 mmol) Kalium-tert-butylalkoholat versetzt. Die Lösung wurde über Nacht gerührt, 2 mal mit Wasser ausgeschüttelt und die organische Phase über Magnesium getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das entstandene gelbe Öl einer Kugelrohrdestillation unterworfen, wobei bei 50°C/0.1 Torr ein farbloses Öl überdestillierte, das im Kühlschrank erstarrte. Es handelt sich um das in etwa 5% (0.13 g) Ausbeute entstandene Zersetzungsprodukt 152. Der bei der Destillation zurückgebliebene gelbe Festkörper wurde mehrmals aus tief-siedendem Petrolether umkristallisiert. Leicht gelbliche, rechteckige Kristalle; Ausb. 3.60 g (91%); Schmp. 116°.

$C_{11}H_{18}N_4O_2$	Ber.	C	55.44	H	7.61	N	23.51
(238.3)	Gef.	C	55.44	H	7.79	N	23.47

28. 4,6-Dimethyl-2-ethoxypyrimidin (152)

Variante A: 1.55 g (5.00 mmol) 158 und 0.32 g (5.00 mmol) aktivierte Zink wurden unter Stickstoff gut vermengt und die Mischung langsam erhitzt. Bei 160°C erfolgte eine heftige Reaktion. Die Schmelze wurde nach dem Erkalten in Ether aufgenommen

men und filtriert. Die Etherlösung wurde mit Wasser ausgeschüttelt und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Das nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. zurückgebliebene fast farblose Öl wurde einer Kugelrohrdestillation unterworfen. Farbloses Öl bei 50°C/0.1 Torr; Ausb. 0.80 g (95%).

$C_8H_{12}N_2O$	Ber.	C	63.17	H	7.91	N	18.41
(152.2)	Gef.	C	62.91	H	7.67	N	18.09

Variante B: 0.60 g (2.50 mmol) **151** wurden im Schlenkkölbchen unter Stickstoff langsam auf 140°C erhitzt. Nach 10 min wurde die dunkelbraune Schmelze einer Kugelrohrdestillation unterworfen. Bei 50°C ging ein farbloses Öl über. Ausb. 0.20 g (52%).

29. 2,6-Dichlor-3,7-diethoxy-1,5-dimethyl-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.1]nona-2,6-dien (158)

2.40 g (10.0 mmol) **150** wurden in 100 ml wasserfreiem Methylenchlorid suspendiert und bei Raumtemp. unter Lichtausschluß 2.17 g (20.0 mmol) tert-Butylhypochlorit zugefügt. Die nunmehr klare Lösung wurde 30 min lang gerührt und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der zurückgebliebene gelbe Festkörper wurde aus tiefsiedendem Petrolether umkristallisiert. Gelbliche Nadeln; Ausb. 2.95 g (95%); Schmp. 128°C.

$C_{11}H_{18}Cl_2N_4O_2$	Ber.	C	42.73	H	5.87	N	18.12
(309.3)	Gef.	C	42.88	H	5.89	N	18.18

30. 3,7-Diethoxy-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.1]nona-2,6-dien (167)

Nach dem Schmelzalkylierungsverfahren (s. S. 118) aus 3.00 g (19.2 mmol) **166** und 7.30 g (38.2 mmol) Triethyloxoniumtetra-

fluoroborat. Farblose, verfilzte Nadelchen aus Methylenchlorid; Ausb. 0.80 g (22%); Schmp. 209°C.

$C_9H_{16}N_4O_2$	Ber.	C	52.88	H	7.78	N	26.75
(212.2)	Gef.	C	52.88	H	8.08	N	26.91

32. 2,4,6,8-Tetraaza-1,5,9,9-tetramethylbicyclo[3.3.1]nona-3,7-dion (168)

5.00 g (39.1 mmol) 3,3'-Dimethylpentan-2,5-dion und 6.00 g (0.1 mol, Überschuß) Harnstoff wurden in 100 ml Ethanol/Wasser (1:1) gelöst und die klare Lösung mit konzentrierter Salzsäure bis pH 1 angesäuert. Beim Stehenlassen bei Raumtemp. bildete sich nach einigen Tagen ein farbloser Niederschlag. Die Niederschlagsbildung war nach 3 Wochen beendet. Der Niederschlag wurde abgetrennt, mit Wasser und Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet. Farbloses Pulver; Ausb. 0.8 g (8.8%); Schmp. 360°C.

$C_9H_{16}N_4O_2$	Ber.	C	50.03	H	7.60	N	26.40
(232.4)	Gef.	C	49.77	H	7.36	N	26.37

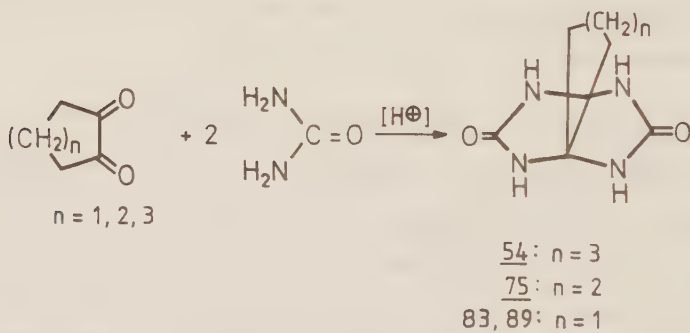
32. 3,7-Diethoxy-2,4,6,8-tetraaza-1,5,9,9-tetramethylbicyclo[3.3.1]nona-2,6-dien (169)

Nach dem Schmelzalkylierungsverfahren (s. S. 118) aus 2.32 g (10.0 mmol) 168 und 5.60 g (20.0 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat. Farblose Kristalle aus Acetonitril; Ausb. 0.95 g (35%); Schmp. 202 - 203°C.

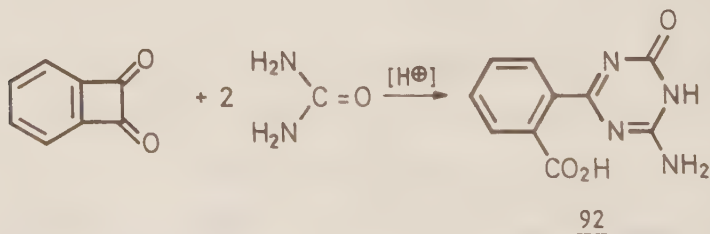
$C_{13}H_{24}N_4O_2$	Ber.	C	58.18	H	9.01	N	20.88
(269.5)	Gef.	C	58.16	H	9.13	N	21.01

D Zusammenfassung

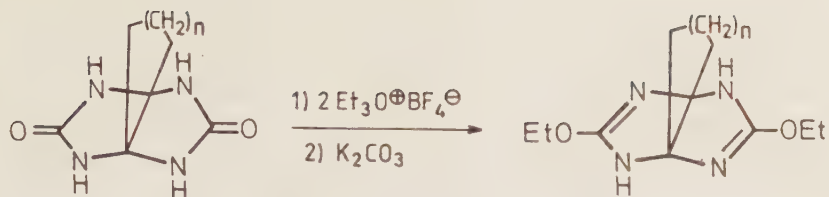
1) Während sich durch protonenkatalysierte Kondensation von Cycloheptan-, Cyclohexan- und Cyclopentan-1,2-dion mit Harnstoff überbrückte Glycolurile (**54**, **75**, **83**, **89**)



herstellen lassen, gelingt die Synthese von dimethylenüberbrückten ($n = 0$) Glycolurilen nicht. Cyclobutandione reagieren meist nicht; im Falle des Benzocyclobutendions entsteht 4-Amino-6-(2-carboxyphenyl)-s-triazin-2-on (**92**).



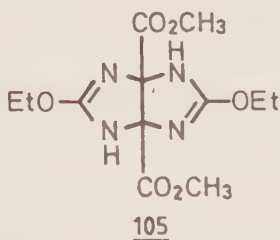
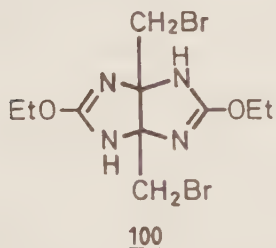
Durch Schmelzalkylierung mit Triäthylxoniumtetrafluoroborat können Glycolurile (**54**, **75**, **83**, **89**) in 3a,6a-überbrückte Imidazo[5,4-d]imidazole (**55**, **70**, **76**, **84**, **90**) übergeführt werden.



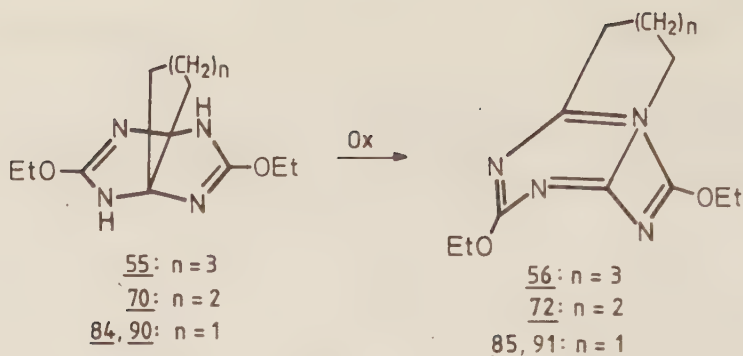
54: n = 3
75: n = 2
83, 89: n = 1

55: n = 3
70, 76: n = 2
84, 90: n = 1

Da die Synthese von dimethylen-überbrückten Glycolurilen durch Kondensation von Cyclobutan-1,2-dionen mit Harnstoff nicht gelang, wurde versucht, durch nachträgliche intramolekulare Cyclisierung von 100 und 105 3a-6a-dimethylenüberbrückte Imidazo[5,4-d]imidazole (n = 0) herzustellen. Dies gelang jedoch nicht.

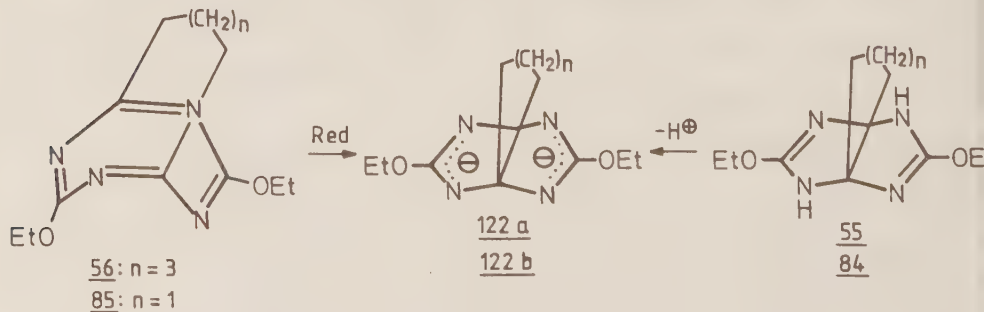


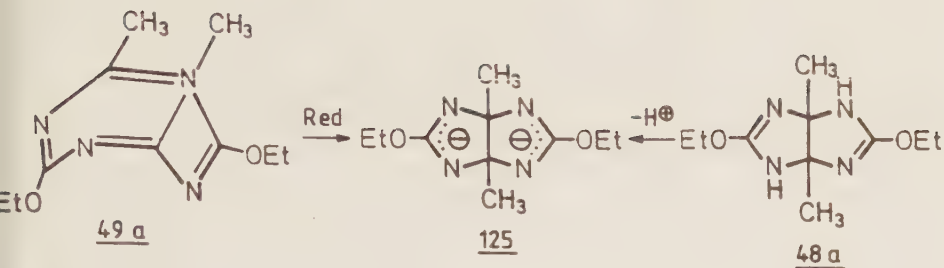
Entgegen den Erwartungen führt die Oxidation überbrückter Imidazo[5,4-d]imidazole (55, 70, 84, 90) sogar bei n = 1 zu überbrückten Tetrazocinen (56, 72, 85, 91) und nicht zu Tetraaza-semibullvalenen.



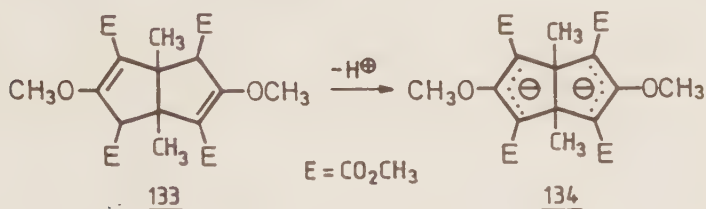
Das ist umso erstaunlicher, als es sich bei **85** und **91** um Derivate des Bicyclo[3.3.3]undec-1-ens handelt, das zwar der Klasse der isolierbaren Brückenkopfolefine zugerechnet wird, aber neben dem 2-Azabicyclo[3.3.1]nonen das einzige bisher isolierte "Anti-Bredt"-Brückenkopffimin ist.

2) Die Reduktion aller bisher bekannten Cyclooctatetraene liefert planare aromatische 10π -Cyclooctatetraenyl-Dianionen. Im Gegensatz dazu erhält man sowohl durch Reduktion von überbrückten (**56**, **85**) als auch von nicht überbrückten (**49a**) Tetrazocinen bis-homoantiaromatische 12π -Elektronensysteme (**122a,b**, **125**). Auch durch Deprotonierung der entsprechenden Imidazo[5,4-d]imidazole (**55**, **84**, **48a**) gelangt man zu **122** und **125**.



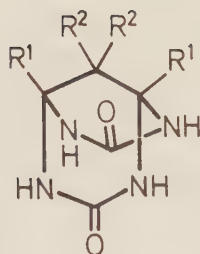


Auch anhand des donor-acceptor-substituierten 3,7-Dimethoxy-1,5-dimethyl-2,4,6,8-tetracarboxymethylbicyclo[3.3.0]octadiendiyl-Dianions **134**, das durch Deprotonierung von **133** hergestellt wird,



kann die Voraussage experimentell bestätigt werden, daß generell donor-acceptor - substituierte 12 π -bishomoantiaromatische Bicyclo[3.3.0]octadiendiyl-Dianionen gegenüber den entsprechenden Cyclooctatetraenyl-Dianionen bevorzugt sind.

3) Aus 2,4,6,8-Tetraazabicyclo[3.3.1]nonan-3,7-dionen (**149**, **166**, **168**), erhält man durch Schmelzalkylierung 3,7-Diethoxy-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.1]nona-2,6-diene (**150**, **167**, **169**).

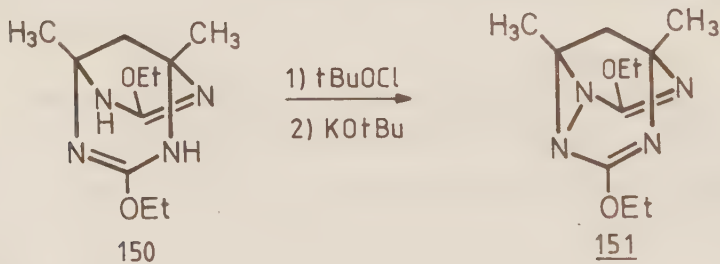


149: $R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{H}$

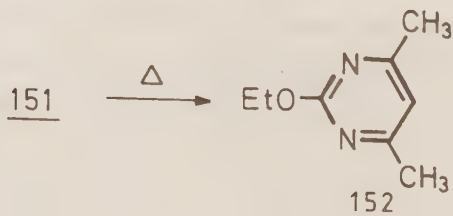
166: $R^1 = R^2 = \text{H}$

168: $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$

Ihre anschließende Umsetzung mit tert-Butylhypochlorit/Kalium-tert-butylalkoholat führt nur im Falle von 150 zu einem Tetraaza-barbaralan (151).



151 zersetzt sich langsam bei Raumtemperatur, schnell aber bei erhöhter Temperatur unter Bildung von 4,6-Dimethyl-2-ethoxypyrimidin (152).



151 stellt die erste in der Barbaralanreihe synthetisierte Verbindung dar, die das von der Theorie geforderte Substituentenmuster zur Erlangung eines bishomoaromatischen Grundzustandes aufweist. NMR-spektroskopische Untersuchungen ergeben jedoch, daß 151 entgegen den Erwartungen keine schnellere Cope-Umlagerung als die bisher synthetisierten Barbaralane zeigt. Die theoretischen Voraussagen können damit im Falle von 151 nicht bestätigt werden.

E Literaturverzeichnis

- 1a) A.C. Cope und E.M. Hardy, J.Am.Chem.Soc. **62** (1940) 441.
- b) A.C. Cope, C.M. Hofmann und E.M. Hardy, J.Am.Chem.Soc. **63** (1941) 1852.
- c) A.C. Cope, K.E. Hoyle und D. Heyl, J.Am.Chem.Soc. **63** (1941) 1843.
- d) H. Levy und A.C. Cope, J.Am.Chem.Soc. **66** (1944) 1684.
- e) E.G. Foster, A.C. Cope und F. Daniels, J.Am.Chem.Soc. **69** (1947) 1893.
- 2a) W.v.E. Doering und W.R. Roth, Angew.Chem. **75** (1963) 27;
Angew.Chem.Int.,Ed.Engl. **2** (1963) 115.
- b) W.v.E. Doering und W.R. Roth, Tetrahedron **19** (1963) 715.
- c) W.v.E. Doering J.Chem.Allunions-Mendelejew-Ges. (UDSSR) **7** (1962) 308.
- 3a) E. Vogel, Angew.Chem. **72** (1960) 4.
- b) E. Vogel, K.-H. Otto und K. Goyjek, Liebigs.Ann.Chem. **644** (1961) 172.
- c) E. Vogel und R. Erb, Angew.Chem **74** (1962) 76.
- d) E. Vogel, Angew.Chem. **74** (1962) 829.
- 4) H.E. Zimmerman , R.W. Binkley, R.S. Givens, G.L. Grunewald und M.H. Sherwin, J.Am.Chem.Soc. **91** (1969) 3316.
- 5) H.E. Zimmerman , R.W. Binkley, R.S. Givens, G.L. Grunewald und M.H. Sherwin, J.Am.Chem.Soc. **87** (1965) 4092.
- 6) H. Quast, Y. Görlach, G. Meichsner, K. Peters, E.-M. Peters und H.G.v. Schnering, Tetrahedron Lett. **23** (1967) 3943.
- 7) A.K. Cheng, F.A.L. Anet, J. Mioduski und J. Meinwald, J.Am.Chem.Soc. **96** (1974) 2887.

- 8) S. Winstein, J.Am.Chem.Soc. **81** (1959) 6524.
- 9) S. Winstein und J. Sonnenberg, J.Am.Chem.Soc. **83**
(1961) 3244.
- 10) S. Winstein, Chem.Soc.Spec.Publ. **1967**, No 21, 5.
- 11) L.A. Paquette, Angew.Chem. **90** (1978) 114; Angew.Chem.,
Int.Ed.Engl. **17** (1978) 106.
- 12) R. Hoffmann und W.-D. Stohrer, J.Am.Chem.Soc. **93**
(1971) 6941.
- 13) M.J.S. Dewar und D.H. Lo, J.Am.Chem.Soc. **93** (1971) 7201.
- 14) M.J.S. Dewar, Z. Nahlovská und B.D. Nahlovsky, J.Chem.Soc.
D 1971, 1377.
- 15) R. Gompfer und M.-L. Schwarzensteiner, Angew.Chem. **94**
(1982) 447; Angew.Chem.,Int.Ed.Engl. **21** (1982) 439.
- 16) M.-L. Schwarzensteiner, Dissertation, Universität München,
1984.
- 17) L.S. Miller, K. Grohmann und J.J. Dannenberg, J.Am.Chem.Soc.
103 (1981) 6249.
- 18) H. Quast, Y. Görlach, J. Stawitz, E.-M. Peters, K. Peters
und H.G.v. Schnering, Chem.Ber. **117** (1984) 2745.
- 19) L.M. Jackman, G. Ibor, A.J. Freyer, Y. Görlach und H. Quast,
Chem.Ber. **117** (1984) 1671.
- 20) A. Busch und H.M.R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. **27**
(1976) 2379.
- 21) H. Günther, J. Runsink, H. Schmickler und P. Schmitt,
J.Org.Chem. **50** (1985) 289.
- 22) L.S. Miller, K. Grohmann und J.J. Dannenberg, J.Am.Chem.Soc.
105, (1983) 6862.

- 23) R. Gompper und M.-L. Schwarzensteiner, Angew.Chem. **95**
(1983) 553; Angew.Chem.,Int.Ed.Engl. **22** (1983) 543.
- 24) H.E.Zimmermann und H. Iwamura, J.Am.Chem.Soc. **92**,
(1970) 2015.
- 25) L.A. Paquette, S.V. Ley, R.H. Meisinger, R.K. Russell und
M. Oku, J.Am.Chem.Soc. **96** (1974) 5806.
- 26) L.A. Paquette, R.K. Russell und R.E. Wingard, Tetrahedron
Lett. **1973**, 1713.
- 27) L.A. Paquette und M.P. Trova, Tetrahedron Lett. **28**
(1987) 2795.
- 28) R.K. Russell, R.E. Wingard,Jr., und L.A. Paquette, J.Am.Chem.Soc.
96 (1974) 7483.
- 29) H.-D. Martin, T. Urbanek und R. Walsh, J.Am.Chem.Soc. **107**
(1985) 5532.
- 30) R. Criegee und R. Askani, Angew.Chem. **80** (1968) 531;
Angew.Chem.,Int.Ed.Engl. **7** (1968) 537.
- 31) D. Dudek, K. Glänzer und J. Troe, Ber.Bunsenges.Phys.Chem.
83 (1979) 776.
- 32) S.W. Benson, "Thermodynamical Kinetics"; Wiley: New York,
1976; p 31.
- 33) L.A. Paquette, Tetrahedron **31** (1975) 2855.
- 34) L.A. Paquette, Pure Appl.Chem. **54** (1982) 987.
- 35) G.I. Fray, R.G. Saxton, "The Chemistry of Cyclooctatetraen
and its Derivatives" Cambridge University Press, New York
1978.
- 36) J.F.M. Oth, Pure Appl.Chem. **25** (1971) 573.
- 37a) F.A.L. Anet, J.Am.Chem.Soc. **84** (1962) 671.

- b) F.A.L. Anet, A.J.R. Bourn und Y.S. Lin, J.Am.Chem.Soc. **86** (1964) 3576.
- c) F.A.L. Anet und L.A. Bock, J.Am.Chem.Soc. **90** (1968) 7130.
- 38) N.L. Allinger, J.T. Spargue und C.J. Finder, Tetrahedron **29** (1973) 2519.
- 39) C.F. Wilcox, Jr.; J.P. Uetrecht, G.D. Grantham und K.K. Grohmann, J.Am.Chem.Soc. **97** (1975) 1914.
- 40) J. Willner und M. Rabinowitz, J.Org.Chem. **45** (1980) 1628.
- 41) T.J. Katz, J.Am.Chem.Soc. **82** (1960) 3784, 3785.
- 42) D. Wilhelm, T. Clark, P.v. R. Schleyer und A.G. Davies, J.Chem.Soc., Chem. Commun. **1984**, 558.
- 43) L.A. Paquette und T. Kakihana, J.Am.Chem.Soc. **90** (1968) 3897.
- 44) L.A. Paquette, J.F. Hansen und T. Kakihana, J.Am.Chem.Soc. **93** (1971) 168.
- 45) G.R. Stevenson, L.E. Schock, R.C. Reiter und J.F. Hansen J.Am.Chem.Soc. **105** (1983) 6078.
- 46) Dr. H.-U. Wagner, Persönliche Mitteilung.
- 47) M.J. Goldstein und R. Hoffmann, J.Am.Chem.Soc. **93** (1971) 6193.
- 48) Synthesen im Blickpunkt, Nachr.Chem.Techn.Lab. **34** (1986) 162.
- 49) U. Weiss und J.M. Edwards, Tetrahedron Lett. **1968**, 4885.
- 50) H. Quast, Y. Görlach, E.-M. Peters, K. Peters, H.G.v. Schnering, L.M. Jackman, G. Ibar und A.J. Freyer, Chem.Ber. **119** (1986) 1801.
- 51) I. Sellner, H. Schuster, H. Sichert, J. Sauer und H. Nöth, Chem.Ber. **116** (1983) 3751.

- 52) H Quast, J. Christ, Y. Görlach und W.v.d. Saal, Tetrahedron Lett. **23** (1982) 3653.
- 53) R. Askani und M. Littmann, Tetrahedron Lett. **23** (1982) 3651.
- 54) R.Kirsten, Dissertation, Universität Gießen **1978**.
- 55) H. Quast und J. Christ, Liebigs Ann.Chem. **1984**, 1180.
- 56) C.Schnieders, H.-J. Altenbach und K. Müllen, Angew.Chem. **94** (1982) 638; Angew.Chem.,Int.Ed.Engl. **21** (1982) 673; Angew.Chem.Suppl. **1982**, 1353.
- 57) L.I. Suvorova, L.V. Epishina, O.V. Lebedev, L.I. Khmelnitskii und S.S. Novikov, Jzv.Akad.Nauk SSSR, Ser.Khim. **10** (1979) 2282, 2286; Chem.Abstr. **92** (1980) 94365x, 94366y.
- 58a) D.F. Kutepov, A.A. Potashnik, D.N. Khokhlov und V.A. Tuzhilkina Zh.Obshh.Khim. **29** (1959) 855; Chem.Abstr. **54** (1960) 1481f.
- b) D.F. Kutepov, S.S. Dupov und O.G. Struhov, Zh.Strukt.Khim. **5** (1964) 309; Chem.Abstr. **61** (1964) 3819g.
- 59) P. Spes, Diplomarbeit, Universität München, **1984**
- 60a) R. Huisgen, F. Mietsch, G. Boche und H. Seidl, Chem.Soc. Spec.Publ. **19** (1965) 3.
- b) R. Huisgen, G. Boche, A. Dahmen und W. Hecht1, Tetrahedron Lett. **1968**, 5215.
- 61a) L.A. Paquette, T. Kakihana, J.F. Kelly und J.R. Malpa, Tetrahedron Lett. **1969**, 1455.
- b) L.A. Paquett, T. Kakihana und J.F. Kelly, J.Org.Chem. **36** (1971) 435.
- 62) L.A. Paquette und J.C. Philips, J.Am.Chem.Soc. **90** (1968) 3898.
- 63) L.A. Paquette, Angew.Chem. **83** (1971) 11.

- 64) L.R. Krepski und A. Hassner, J.Org.Chem. **43** (1979) 2881.
- 65) O.A. Dyachenko, L.O. Atovmyan, S.M. Aldoshin, A.E. Polyakov und R.G. Kostyanovskii, J.Chem.Soc.,Chem.Comm. **1976**, 50.
- 66) P.E. McGann, J.T. Groves, F.D. Green, G.M. Stack, R.J.Majeste und L.M. Trefonas, J.Org.Chem. **43** (1978) 922.
- 67a) A.Angeli, Gazz.Chim.Ital. **19** (1889) 563.
- b) A.R. Butler und E. Leitch, J.Chem.Soc.,Perkin Trans II, **1980**, 103.
- 68) D.F. Kutepov, A.A. Potashnik und D.N. Khokhlov, Zh.Obshch.Khim. **28** (1958) 663.
- 69) R.C. Cookson und K.R. Friedrich, J.Chem.Soc.,Chem.Comm. **1966**, 1.
- 70) T. Geßner, Dissertation, Universität München, **1986**.
- 71) O. Hinsberg, Chem.Ber. **43** (1910) 901.
- 72) C.G. Overberger, H.J.Mallon und R. Fine, J.Am.Chem.Soc. **72** (1950) 4958.
- 73) H.H. Inhoffen und H. Krämer, Chem.Ber. **87** (1954) 488.
- 74) W.F. Maier und P.v.R. Schleyer, J.Am.Chem.Soc. **103** (1981) 1891.
- 75) G. Szeimies in R.A. Abramovitch (Hrsg.): Reaktive Intermediates, Plenum New York 1983, S. 329-359.
- 76) M. Toda, Y. Hirata, Tetrahedron **28** (1972) 1477.
- 77) J.G. Radziszewski, J.W. Downing, M. Jawdosiuk, P. Kovacic, und J. Michl, J.Am.Chem.Soc. **107** (1985) 594.
- 78) I.R. Dunkin und R.C.P. Thomson, Tetrahedron Lett. **21** (1980) 3813.
- 79) J.M. Conis und J.M. Denis, Tetrahedron Lett. **1971**, 2845.
- 80) H.-G. Heine, Chem.Ber. **104** (1971) 2869.

- 81) J.L. Kraus, Tetrahedron Lett. **26** (1985) 1867.
- 82) M.S. South und L.S. Liebeskind, J.Org.Chem. **47** (1982) 3815.
- 83) J.Altmann, E. Babad, J. Jtzchaki und D. Ginsburg, Tetrahedron **1966**, Suppl. 8. 279.
- 84) J.J. Bloomfield, Tetrahedron Lett. **1968**, 587.
- 85) P. Ruggli, M. Herzog, J. Wegmann und H. Dahn, Helv.Chim.Acta **29** (1946) 98.
- 86) H. Geisenheimer und R. Anschütz, Liebigs Ann.Chem. **306** (1899) 38.
- 87) H. Biltz, G.Schiemann, J.Prakt.Chem. **221** (1926) 77.
- 88) J.R. Murdoch, J.Am.Chem.Soc. **94** (1972) 441.
- 89) C. Schnieders, W. Huber, J. Lex und K. Müllen, Angew.Chem. **97** (1985) 579; Angew.Chem.,Int.Ed.Engl. **24** (1985) 576.
- 90) W.v.E. Doering, B.M. Ferrier, E.T. Fossel, J.H. Hartenstein, M. Jones Jr., G. Klumpp, R.M. Rubin und M. Saunders, Tetrahedron Lett. **23** (1967) 3943.
- 91) H. Tsuruta, K. Kurabayashi und T. Mukai, Tetrahedron Lett. **1967**, 3775.
- 92) J.C. Barborak, S. Chari und P.v.R. Schleyer, J.Am.Chem.Soc. **93** (1971) 5275.
- 93) H. Klusacek und H. Musso, Chem.Ber. **133** (1970) 3066.
- 94) T. Toda, N. Shimazaki, H. Hotta, T. Hatakeyama und T. Mukai, Chem.Lett. **1983**, 523.
- 95) U. Biethan, H. Klusacek und H. Musso, Angew.Chem. **79** (1967) 152; Angew.Chem.,Int.Ed.Engl. **6** (1967) 176.
- 96) H. Kessler und W. Ott, Tetrahedron Lett. **1974**, 1383.
- 97) U. Biethan, W. Fauth und H. Musso, Chem.Ber. **110** (1977) 3636

- 98) J. Daub und P.v.R. Schleyer, Angew.Chem. **80** (1968) 446;
Angew.Chem.,Int.Ed.Engl. **7** (1968) 468.
- 99) L.A. Paquette, R.H. Meisinger und R. Wingard Jr.,
J.Am.Chem.Soc. **94** (1972) 2155.
- 100) T.A. Antkowiak, D.C. Saunders, G.B. Trimitsis, J.B. Press
und H. Shechter, J.Am.Chem.Soc. **94** (1972) 5366.
- 101) H. Tsuruta, K. Kurabayashi und T. Mukai, Tetrahedron Lett.
1972, 1049.
- 102) S. Abramson und A. Eisenstadt, Tetrahedron **36** (1980) 105.
- 103) M.J. Goldstein und B.G. Odell, J.Am.Chem.Soc. **89**
(1976) 6356.
- 104) V. Heil, B.F.G. Johnson, J. Lewis und D. Tompson,
J.Chem.Soc.,Chem.Comm. **1974**, 270.
- 105a) H. Meerwein und W. Schürmann, Liebigs Ann.Chem.
398 (1913); J.Prakt.Chem. **104** (1922) 161.
- b) H. Stetter, H. Held und A. Schulte-Östrich, Chem.Ber.
95 (1962) 1687.
- 106) H. Quast, E. Geissler, A. Meyer, L. Jackman und K.L. Colson
Tetrahedron **42** (1986) 1805.
- 107) A.G. Anastassiou, E. Reichmanis und A.E. Winston
Angew.Chem. **88** (1976) 382; Angew.Chem.,Int.Ed.Engl.
15 (1976) 381.
- 108) A.G. Anastassiou, A.E. Winston und E. Reichmanis,
J.Chem.Soc.,Chem.Comm. **1973**, 779.
- 109) A.G. Anastassiou und B.Y.-H. Chao, J.Chem.Soc.,Chem.Comm.
1972, 277.
- 110) G.G. Christoph, S. Hardwick, U. Jacobsson, Y.-B. Koh,
R. Moerck und L.A. Paquette, Tetrahedron Lett. **1977**, 1249.

- 111) S.A. Weissman, S.G. Baxter, A.M. Arif und A.H. Cowley,
J.Am.Chem.Soc. **108** (1986) 529.
- 112) H. Petersen, Synthesis **1973**, 243.
- 113) P.H. Boyle und E. O'Brien, Proc.R.Ir.Acad. **83b** (1983) 13.
- 114) L.E. Sutton, Ed., "Tables of Interatomic Distances", Spec.
Publ. No 18, The Chemical Society, Bourling House,
London, 1965 p. M 26s.
- 115) A. Nabeya, Y. Tamura, T. Kodama und Y. Iwakura,
J.Org.Chem. **38** (1973) 3758.
- 116) A. Kreutzberger und U.-H. Tesch, Chem.Ber. **109** (1976) 3255.
- 117) A. Ahlberg, D.L. Harris und S. Winstein, J.Am.Chem.Soc.
92 (1970) 4454.
- 118) M.J. Goldstein, S. Tomoda, S.-J. Murahashi, K. Hino und
I. Moritani, J.Am.Chem.Soc. **97** (1975) 3874.
- 119) R.G. Pearson et al. J.Am.Chem.Soc. **72** (1950) 3847.
- 120) R.G. Pearson et al. J.Am.Chem.Soc. **73** (1951) 927.
- 121a) Autorenkollektiv, Organikum, 13. Aufl., VEB Deutscher
Verlag der Wissenschaften, Berlin 1974.
- b) W. Bunge in "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl-
Müller) 4. Aufl., Bd. I/2 S. 765, Thieme, Stuttgart 1975.
- 122a) D.R. Burfield, K.-H. Lee und R.H. Smithers,
J.Org.Chem. **42** (1977) 3060.
- b) D.R. Burfield und R.H. Smithers, J.Org.Chem. **43** (1978)
3966.

F Anhang

Tabelle 4: Atomparameter der H-Atome von 56

	x	y	z	K	U _i
H211	.7755 .0015	.0925 .0049	.2081 .0035	1.000 0.000	.1010 .0060
H112	.4596 .0076	-.1318 .0043	.2313 .0021	1.000 0.000	.1010 .0060
H212	.4501 .0077	-.2281 .0018	.1862 .0036	1.000 0.000	.1010 .0060
H113	.9493 .0085	.1781 .0013	.2797 .0033	1.000 0.000	.1010 .0060
H213	1.0655 .0025	.0874 .0046	.2632 .0036	1.000 0.000	.1010 .0060
H313	.9358 .0083	.0556 .0035	.3034 .0027	1.000 0.000	.1010 .0060
H114	.2100 .0082	-.1761 .0046	.2389 .0021	1.000 0.000	.1010 .0060
H214	.1988 .0073	-.1888 .0041	.1585 .0026	1.000 0.000	.1010 .0060
H314	.2215 .0083	-.0911 .0030	.2233 .0030	1.000 0.000	.1010 .0060
H115	.7159 .0070	.0451 .0033	-.0446 .0032	1.000 0.000	.1010 .0060
H215	.8822 .0033	.0079 .0051	-.0085 .0035	1.000 0.000	.1010 .0060
H116	.6864 .0036	-.1257 .0044	-.0723 .0035	1.000 0.000	.1010 .0060
H216	.8415 .0072	-.0808 .0048	-.1113 .0018	1.000 0.000	.1010 .0060
H117	.9475 .0070	-.1400 .0044	.0019 .0025	1.000 0.000	.1010 .0060
H217	.9251 .0079	-.1971 .0045	-.0822 .0019	1.000 0.000	.1010 .0060
H118	.6947 .0020	-.2331 .0051	-.0043 .0037	1.000 0.000	.1010 .0060
H218	.8526 .0077	-.3068 .0029	-.0215 .0033	1.000 0.000	.1010 .0060
H119	.9663 .0022	-.2741 .0044	.0755 .0022	1.000 0.000	.1010 .0060

X/A	Y/B	Z/C	K	U11	U22	U33	U23	U13	U12
.9090	-.1196	.1153	1.000	.0556	.0346	.0614	.0018	-.0002	.0041
.0006	.0004	.0003	0.000	.0037	.0032	.0038	.0028	.0032	.0029
.8631	-.0339	.1322	1.000	.0623	.0361	.0690	.0011	.0023	-.0017
.0008	.0004	.0004	0.000	.0050	.0037	.0050	.0039	.0045	.0038
.7756	.0132	.0971	1.000	.0755	.0284	.0607	.0017	-.0090	-.0013
.0007	.0003	.0003	0.000	.0045	.0029	.0038	.0029	.0036	.0031
.7158	-.0322	.0436	1.000	.0659	.0347	.0494	.0063	-.0098	.0162
.0008	.0004	.0003	0.000	.0052	.0036	.0041	.0034	.0040	.0039
.6107	-.0865	.0475	1.000	.0529	.0417	.0484	.0054	-.0075	-.0059
.0006	.0004	.0003	0.000	.0037	.0032	.0035	.0028	.0030	.0031
.5886	-.1252	.1081	1.000	.0528	.0341	.0543	-.0060	-.0027	-.0004
.0008	.0004	.0003	0.000	.0047	.0037	.0045	.0035	.0039	.0035
.6757	-.1762	.1356	1.000	.0503	.0335	.0559	-.0020	-.0004	.0032
.0006	.0003	.0003	0.000	.0037	.0029	.0036	.0028	.0032	.0029
.8151	-.1813	.1099	1.000	.0587	.0353	.0537	.0073	-.0027	.0045
.0008	.0004	.0003	0.000	.0047	.0037	.0043	.0033	.0041	.0037
.9273	-.0020	.1858	1.000	.0748	.0446	.0566	-.0085	-.0128	-.0029
.0006	.0003	.0002	0.000	.0035	.0026	.0029	.0024	.0030	.0026
.4527	-.1137	.1280	1.000	.0529	.0547	.0548	.0028	-.0080	.0066
.0005	.0003	.0002	0.000	.0031	.0030	.0029	.0024	.0026	.0025
.8898	.0900	.2016	1.000	.0975	.0496	.0739	-.0208	-.0043	-.0055
.0007	.0004	.0004	0.000	.0067	.0045	.0056	.0042	.0053	.0046
.4108	-.1602	.1884	1.000	.0640	.0700	.0481	.0057	.0098	.0056
.0008	.0004	.0003	0.000	.0052	.0051	.0043	.0040	.0042	.0043
.9549	.1077	.2678	1.000	.1936	.0849	.1036	-.0391	-.0580	.0162
.0009	.0004	.0004	0.000	.0136	.0069	.0086	.0062	.0089	.0083
.2515	-.1481	.1943	1.000	.0601	.1586	.0637	.0074	.0111	-.0024
.0009	.0005	.0003	0.000	.0052	.0096	.0053	.0063	.0053	.0064
.7750	-.0098	-.0236	1.000	.0637	.0526	.0595	.0120	.0021	-.0044
.0007	.0004	.0003	0.000	.0052	.0044	.0046	.0038	.0042	.0039
.7897	-.0949	-.0655	1.000	.0841	.0631	.0557	.0003	.0106	-.0152
.0007	.0005	.0003	0.000	.0063	.0050	.0046	.0041	.0046	.0047
.8866	-.1703	-.0366	1.000	.0922	.0529	.0691	-.0027	.0131	-.0095
.0009	.0005	.0003	0.000	.0065	.0046	.0052	.0042	.0053	.0047
.8078	-.2473	.0001	1.000	.0911	.0405	.0686	-.0123	.0104	-.0097
.0007	.0005	.0004	0.000	.0062	.0037	.0048	.0035	.0048	.0045
.8524	-.2631	.0715	1.000	.0728	.0293	.0793	-.0031	.0125	.0040
.0007	.0004	.0004	0.000	.0052	.0037	.0054	.0036	.0048	.0037
.9139	.1424	.1670	1.000	.1010					
.0083	.0034	.0026	0.000	.0060					

Tabelle 8: Atomparameter von 71:

ATOM HEIGHT	X/A	Y/B	Z/C	S.C.F. MOLECULE		B
CL	.36049	.02168	.67475	1.00000	1	4.39
N3	.30511	-.05021	.78079	1.00000	1	3.69
C4	.31376	.01070	.87148	1.00000	1	4.44
O1	.41665	.08627	.87966	1.00000	1	5.32
N1	.22950	-.01618	.93884	1.00000	1	4.17
C7	.14124	-.10758	.89131	1.00000	1	3.09
C8	.43136	.14253	.97614	1.00000	1	6.04
C9	.56166	.20810	.97771	1.00000	1	6.82
C1	.16413	-.09391	.77764	1.00000	1	3.13
N2	.06817	-.00173	.74483	1.00000	1	4.04
N4	-.00244	-.07195	.89534	1.00000	1	3.39
CL2	-.06302	-.03107	1.01001	1.00000	1	3.91
O4	-.12804	.07184	.81498	1.00000	1	4.78
C15	-.15471	.13436	.72084	1.00000	1	5.34
C16	-.29130	.18526	.72377	1.00000	1	5.81
C10	-.01784	.00533	.81447	1.00000	1	4.13
C11	.16653	-.22824	.93749	1.00000	1	1.85
C12	.12993	-.32946	.86643	1.00000	1	.66
C13	.19826	-.31577	.76660	1.00000	1	.75
C14	.15031	-.20478	.71513	1.00000	1	1.87
H8A	.35779	.18970	.99432	1.00000	1	6.52
H8B	.42764	.09235	1.02340	1.00000	1	5.54
H9A	.50231	.26286	.92119	1.00000	1	7.35
H9B	.63295	.14812	.96719	1.00000	1	6.21
H9C	.57158	.24911	1.04168	1.00000	1	7.33
H11A	.11799	-.23448	1.00490	1.00000	1	1.82
H11B	.26502	-.23501	.95015	1.00000	1	1.85
H12A	.14900	-.39560	.90211	1.00000	1	-.00
H12B	.04054	-.33499	.86426	1.00000	1	.55
H13A	.30244	-.31703	.77420	1.00000	1	.81
H13B	.17370	-.37215	.72571	1.00000	1	.09
H14A	.06563	-.20208	.70544	1.00000	1	1.84
H14B	.19524	-.18645	.65059	1.00000	1	2.03
H15A	-.14659	.07342	.64602	1.00000	1	4.62
H15B	-.09201	.18477	.71904	1.00000	1	5.92
H16A	-.32436	.22906	.66320	1.00000	1	6.21
H16B	-.34878	.11864	.72678	1.00000	1	5.07
H16C	-.28546	.24128	.78155	1.00000	1	6.48

Tabelle 17: Atomparameter von 94

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and isotropic thermal parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U
N(1)	9468(2)	830(1)	10237	38(1)*
C(2)	8506(3)	195(2)	10868(1)	38(1)*
N(3)	7035(2)	-187(1)	10606(1)	42(1)*
C(4)	6577(2)	96(2)	9654(1)	39(1)*
N(5)	7416(2)	709(1)	8957(1)	40(1)*
C(6)	8852(2)	1058(2)	9310(1)	34(1)*
N(2)	9093(2)	-69(2)	11818(1)	48(1)*
O(4)	5132(2)	-237(1)	9295(1)	54(1)*
C(40)	4168(3)	-1006(2)	9921(2)	58(1)*
C(41)	4566(4)	-2194(2)	9723(2)	79(1)*
C(7)	9917(3)	1731(2)	8594(1)	37(1)*
C(8)	9383(2)	2729(2)	8103(1)	40(1)*
C(9)	10418(3)	3297(2)	7442(2)	51(1)*
C(10)	11977(3)	2902(2)	7257(2)	53(1)*
C(11)	12490(3)	1918(2)	7736(2)	53(1)*
C(12)	11455(3)	1345(2)	8394(2)	46(1)*
C(13)	7768(3)	3272(2)	8317(1)	44(1)*
O(14)	7316(2)	3191(1)	9287(1)	54(1)*
O(13)	7035(2)	3804(2)	7668(1)	83(1)*

* Equivalent isotropic U defined as one third of the trace of the orthogonalised U_{ij} tensor

H-Atom coordinates ($\times 10^4$) and isotropic thermal parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U
H(41a)	5581	-2398	10034	100
H(41b)	4591	-2375	8996	100
H(41c)	3708	-2611	10052	100
H(9)	9835(31)	4054(22)	7096(17)	73(7)
H(10)	12972(30)	3356(19)	6736(17)	75(7)
H(11)	13580(30)	1588(20)	7579(16)	56(6)
H(12)	11704(27)	650(19)	8654(15)	44(6)
H(40a)	4158(24)	-790(18)	10577(15)	55(6)
H(40b)	3153(37)	-894(21)	9749(18)	64(7)
H(2)	10438(41)	284(29)	11930(25)	125(10)
H(2a)	8537(31)	-435(20)	12372(17)	77(7)
H(14)	6132(41)	3598(26)	9297(21)	100

Fortsetzung Tabelle 17:

Anisotropic thermal parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(1)	37(1)	42(1)	36(1)	4(1)	0(1)	-2(1)
C(2)	40(1)	34(1)	39(1)	0(1)	3(1)	1(1)
N(3)	43(1)	42(1)	42(1)	4(1)	-1(1)	-6(1)
C(4)	37(1)	38(1)	42(1)	-1(1)	3(1)	-4(1)
N(5)	40(1)	43(1)	36(1)	2(1)	2(1)	-6(1)
C(6)	35(1)	32(1)	34(1)	-1(1)	-2(1)	1(1)
N(2)	50(1)	55(1)	38(1)	12(1)	-0(1)	-4(1)
O(4)	43(1)	64(1)	55(1)	7(1)	-7(1)	-17(1)
C(40)	40(1)	74(2)	59(2)	7(1)	4(1)	-18(1)
C(41)	89(2)	66(2)	83(2)	7(1)	19(2)	-19(2)
C(7)	41(1)	39(1)	31(1)	-2(1)	-5(1)	-4(1)
C(8)	43(1)	42(1)	35(1)	1(1)	4(1)	-3(1)
C(9)	55(1)	47(1)	50(1)	8(1)	16(1)	0(1)
C(10)	54(1)	54(1)	49(1)	2(1)	12(1)	-5(1)
C(11)	44(1)	59(1)	56(1)	-5(1)	14(1)	1(1)
C(12)	44(1)	46(1)	48(1)	2(1)	5(1)	4(1)
C(13)	46(1)	47(1)	40(1)	7(1)	2(1)	3(1)
O(14)	57(1)	63(1)	42(1)	4(1)	7(1)	18(1)
O(13)	72(1)	116(1)	60(1)	33(1)	13(1)	41(1)

The anisotropic temperature factor exponent takes the form:
 $-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tabelle 33: Atomparameter von 151

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and isotropic
thermal parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

H-Atom coordinates ($\times 10^4$) and isotropic
thermal parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U		x	y	z	U
N(6)	884	302	6565(1)	48(	H(9a)	-319(23)	3414(21)	6792(13)	43(5)
C(5)	249(3)	1472(2)	7087(2)	50(	H(9b)	1089(27)	3036(25)	6227(15)	67(7)
N(4)	-1225(2)	1023(2)	7418(1)	50(	H(11a)	-3166(27)	-542(24)	8085(15)	61(6)
C(3)	-2215(3)	974(2)	6787(2)	48(	H(11b)	-4177(27)	824(28)	8196(17)	78(8)
N(2)	-2147(2)	1442(2)	5843(1)	51(	H(12a)	-6021(35)	-299(32)	7449(22)	100(9)
C(1)	-886(3)	2354(2)	5649(2)	51(	H(12b)	-5679(33)	-1108(34)	8380(22)	99(10)
N(8)	-728(2)	962(2)	5273(1)	49(	H(12c)	-5125(51)	-1743(50)	7397(29)	136(13)
C(7)	313(3)	129(2)	5769(2)	44(	H(14a)	1586(29)	-2088(26)	5240(16)	73(7)
C(9)	86(3)	2712(2)	6455(2)	53(	H(14b)	2754(27)	-1419(29)	5475(18)	81(8)
O(12)	-3589(2)	485(2)	6921(1)	55(	H(15a)	2367(31)	-3791(36)	5225(22)	95(10)
C(13)	-3957(3)	3(3)	7848(2)	64(	H(15b)	610(39)	-3565(41)	5171(26)	124(12)
C(14)	-5328(4)	-845(4)	7771(2)	81(	H(15c)	1626(43)	-3062(40)	4378(23)	130(11)
O(15)	650(2)	-930(2)	5212(1)	54(	H(16a)	1252(29)	987(29)	8335(18)	82(8)
C(16)	1766(3)	-1892(2)	5555(2)	57(	H(16b)	2246(28)	1914(28)	7688(17)	77(8)
C(17)	1619(4)	-3164(3)	4987(2)	75(	H(16c)	866(28)	2505(26)	8235(16)	73(7)
C(11)	1256(3)	1762(3)	7907(2)	60(	H(17a)	-1767(37)	4198(36)	5233(21)	96(9)
C(10)	-1168(3)	3441(3)	4934(2)	65(	H(17b)	-1749(28)	2989(27)	4456(15)	58(7)
					H(17c)	-254(30)	3845(31)	4728(19)	88(9)

* Equivalent isotropic U defined as one third of the
trace of the orthogonalised U tensor

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name	Peter Hellmuth Spes
geboren am	7.3.1958
Geburtsort	Mühldorf am Inn
Eltern	Dr. Hellmuth Spes, Diplom-Chemiker Therese Spes, geb. Freundl
Familienstand	ledig
Konfession	evangelisch

Schulbildung:

1964-1968	Volksschule Burghausen
1968-1977	Humanistisches Kurfürst-Maximilian- Gymnasium Burghausen
1977	Erwerb der allgemeinen Hochschulreife

Wehrdienst:

1977-1978	Ableisten des Wehrdienstes in Traunstein
-----------	--

Studium:

Nov. 1978	Beginn des Studiums der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München
Apr. 1981	Diplomvorprüfung
Juli 1983	Diplomhauptprüfung

.

Okt. 1983-
Juni 1984

Diplomarbeit unter Anleitung von Prof.
Dr. R. Gompper am Institut für Organische
Chemie der Universität München

Dissertation:

Aug. 1984-
Juni 1988

Dissertation unter Anleitung von Prof.
Dr. R. Gompper

Berufstätigkeit:

Aug. 1984-
Juli 1988

Vollzeitbeschäftigte wissenschaftliche
Hilfskraft am Institut für Organische
Chemie der Universität München

